

# METHOD FOR MANUFACTURING COLOR FILTER BY PHOTOELECTRIC DEPOSITION METHOD AND PHOTOCATALYST METHOD, COLOR FILTER, LIQUID CRYSTAL DEVICE, AND APPARATUS FOR MANUFACTURING COLOR FILTER

**Publication number:** JP2002243929 (A)

**Publication date:** 2002-08-28

**Inventor(s):** OTSU SHIGEMI; SHIMIZU TAKASHI; TANIDA KAZUTOSHI; AKUTSU HIDEKAZU +

**Applicant(s):** FUJI XEROX CO LTD +

**Classification:**

- international: C23C26/00; C25D13/00; C25D13/12; G02B1/11; G02B5/20; G02F1/1335; G02F1/1343; C23C26/00; C25D13/00; C25D13/12; G02B1/10; G02B5/20; G02F1/13; (IPC1-7): C23C26/00; C25D13/00; C25D13/12; G02B1/11; G02B5/20; G02F1/1335; G02F1/1343

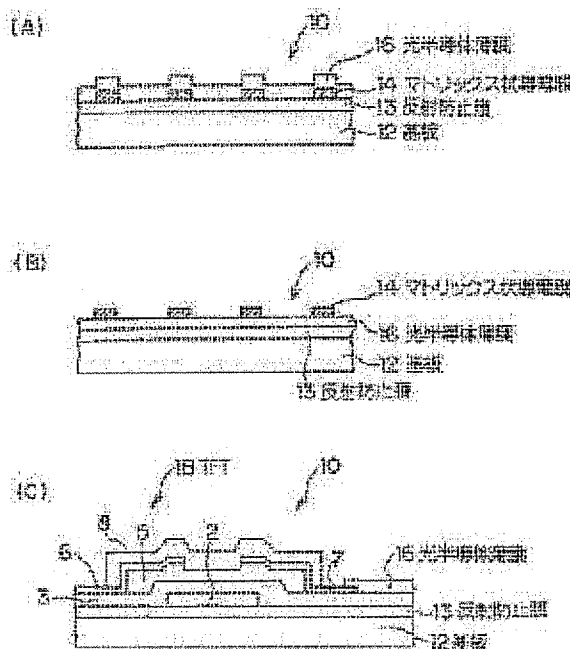
- European:

**Application number:** JP20010040777 20010216

**Priority number(s):** JP20010040777 20010216

## Abstract of JP 2002243929 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing color filter with high resolution and high light transmittance at a low cost and with excellent controllability, the color filter, a liquid crystal display device and an apparatus for manufacturing the color filter. **SOLUTION:** The method for manufacturing color filter with practically no conductive film existing under a coloring film comprises bringing a substrate with an attached film, having a matrix shaped conductive film and a light transmissive semiconductor thin film formed on a light transmissive substrate with a reflection preventing film attached thereon, or a substrate with an attached film, having the conductive film and a semiconductor thin film with specified optical film thickness formed on the substrate, into contact with an aqueous electrodeposition solution or an electrolytic solution containing a material which includes a colorant and of which the solubility or the dispersibility in an aqueous liquid is lowered by changing pH and depositing the coloring film thereto by a photoelectric deposition method or a photocatalyst method making light irradiate a selected region of the semiconductor thin film. Also, the color filter with practically no conductive film existing under the coloring film, the liquid crystal display device using the same and the device for manufacturing the color filter are provided.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-243929  
(P2002-243929A)

(43) 公開日 平成14年8月28日 (2002.8.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 2 H 0 4 8
C 2 3 C 26/00		C 2 3 C 26/00	F 2 H 0 9 1
C 2 5 D 13/00		C 2 5 D 13/00	H 2 H 0 9 2
	3 0 9		3 0 9 2 K 0 0 9
13/12		13/12	A 4 K 0 4 4

審査請求 未請求 請求項の数43 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-40777(P2001-40777)

(22) 出願日 平成13年2月16日 (2001.2.16)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 大津 茂実

神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテ  
クなかい 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 清水 敬司

神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテ  
クなかい 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

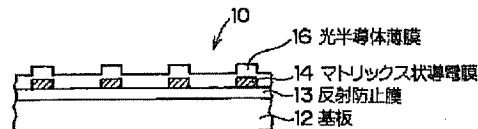
(54) 【発明の名称】 光電着法および光触媒法によるカラーフィルターの製造方法、カラーフィルター、液晶表示装置  
およびカラーフィルターの製造装置

(57) 【要約】

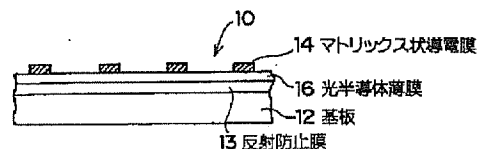
【課題】 解像度が高くかつ高光透過性のカラーフィルターを、低コストで制御性よく作製することができるカラーフィルターの製造方法、カラーフィルター、液晶表示装置およびカラーフィルター製造装置を提供すること。

【解決手段】 反射防止膜付き光透過性基板の上にマトリクス状導電膜および光透過性半導体薄膜を形成した着膜基板、または前記基板の上に前記導電膜および特定の光学膜厚の半導体薄膜を形成した着膜基板を、着色材が含まれ、かつpHが変化することにより水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する材料を含む水系の電着液あるいは電解液に接触させ、半導体薄膜の選択領域に光を照射する光電着法あるいは光触媒法により着色膜を析出させ、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないカラーフィルターを製造する方法、また着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないカラーフィルター、これを用いる液晶表示装置、およびカラーフィルター製造装置。

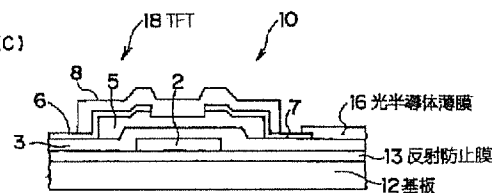
(A)



(B)



(C)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光透過性基板の上に、反射防止膜、マトリクス状導電膜および光透過性半導体薄膜をこの順に形成した着膜基板を、着色材が含まれ、かつ pH が変化するることにより水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する材料を含む水系の電着液に、前記着膜基板の少なくとも前記半導体薄膜が電着液に接触するように配置した状態で、前記半導体薄膜の選択領域に光を照射することにより選択領域の半導体薄膜と対向電極の間に電圧を印加し、前記半導体薄膜の選択領域に着色膜を析出形成する工程を含む、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないことを特徴とする、カラーフィルターの製造方法。

【請求項 2】 光透過性基板の上に、反射防止膜、光透過性半導体薄膜およびマトリクス状導電膜をこの順に形成した着膜基板を、着色材が含まれ、かつ pH が変化するることにより水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する材料を含む水系の電着液に、前記着膜基板の少なくとも前記半導体薄膜が電着液に接触するように配置した状態で、前記半導体薄膜の選択領域に光を照射することにより選択領域の半導体薄膜と対向電極の間に電圧を印加し、前記半導体薄膜の選択領域に着色膜を析出形成する工程を含む、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないことを特徴とする、カラーフィルターの製造方法。

【請求項 3】 光透過性基板の上に、反射防止膜およびマトリクス状導電膜がこの順に形成され、前記導電膜に接して光透過性半導体薄膜が設けられ、かつ、前記導電膜が電解液と導通可能な着膜基板を、着色材が含まれ、かつ pH が変化するることにより水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する材料を含む水系の電解液に、前記半導体薄膜が電解液に接触するように配置すると共に、前記導電膜が電解液に導通する状態に配置し、この状態で前記半導体薄膜の選択領域に光を照射することにより、前記半導体薄膜の選択領域に着色膜を析出形成する工程を含む、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないことを特徴とする、カラーフィルターの製造方法。

【請求項 4】 光透過性基板の上に、反射防止膜および光透過性半導体薄膜がこの順に形成され、前記半導体薄膜に接してマトリクス状導電膜が設けられ、かつ、前記導電膜が電解液と導通可能な着膜基板を、着色材が含まれ、かつ pH が変化するることにより水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する材料を含む水系の電解液に、前記半導体薄膜が電解液に接触するように配置すると共に、前記導電膜が電解液に導通する状態に配置し、この状態で前記半導体薄膜の選択領域に光を照射することにより、前記半導体薄膜の選択領域に着色膜を析出形成する工程を含む、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないことを特徴とする、カラーフィルターの製造方法。

【請求項 5】 前請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルターの製造方法において、前記

着膜基板に反射防止膜を設ける代わりに、光透過性半導体薄膜の屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚を、可視帯域の中心近くである波長の  $1/2$  であるかあるいはその整数倍であるようにすることを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

【請求項 6】 前記マトリクス状導電膜が、光透過性半導体薄膜とオーミックコンタクトを形成する材料からなることを特徴とする、請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 7】 前記導電膜の上にさらに遮光性金属膜が形成されていることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 8】 前記マトリクス状導電膜が遮光性金属膜からなることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 9】 前記遮光性金属膜が A1、A1 合金、Ni または Ni 合金より選ばれる材料からなることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 10】 前記マトリクス状導電膜が光透過性導電膜であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 11】 光透過性基板の上に、反射防止膜、配列形成された薄膜トランジスタおよび光透過性半導体薄膜をこの順に有する着膜基板を、着色材が含まれ、かつ pH が変化するることにより水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する材料を含む水系の電着液に、前記着膜基板の少なくとも前記半導体薄膜が電着液に接触するように配置した状態で、前記半導体薄膜の選択領域に光を照射することにより選択領域の半導体薄膜と対向電極の間に電圧を印加し、前記半導体薄膜の選択領域に着色膜を析出形成する工程を含む、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないことを特徴とする、カラーフィルターの製造方法。

【請求項 12】 光透過性基板の上に、反射防止膜、配列形成された薄膜トランジスタおよび光透過性半導体薄膜をこの順に有し、かつ薄膜トランジスタのソース電極またはドレイン電極が電解液と導通可能な着膜基板を、着色材が含まれ、かつ pH が変化するることにより水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する材料を含む水系の電解液に、前記半導体薄膜が電解液に接触するように配置すると共に、前記ソース電極またはドレイン電極が電解液に導通する状態に配置し、この状態で前記半導体薄膜の選択領域に光を照射することにより、前記半導体薄膜の選択領域に着色膜を析出形成する工程を含む、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないことを特徴とする、カラーフィルターの製造方法。

【請求項 13】 請求項 11 または請求項 12 に記載のカラーフィルターの製造方法において、前記着膜基板に

反射防止膜を設ける代わりに、光透過性半導体薄膜の屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚を、可視帯域の中心近くである波長の $1/2$ であるかあるいはその整数倍であるようにすることを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

【請求項14】 薄膜トランジスタのゲート電極とソース電極を遮光性金属で形成し、これらの電極をブラックマトリクスとして利用することを特徴とする請求項11ないし請求項13のいずれか1項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項15】 さらに、ブラックマトリクスを形成することを特徴とする請求項1ないし請求項6、請求項10ないし請求項13のいずれか1項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項16】 前記光透過性基板の厚さを $0.2\text{ mm}$ 以下にすることにより光の回折を抑制し、かつ、光照射を、平行光を照射するかあるいは密着型の露光装置により光照射することを特徴とする請求項1ないし請求項15のいずれか1項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項17】 選択領域の半導体薄膜に着色膜を析出形成する工程を行った後、前記着色材を他の色相を有する着色材に変更した電着液または電解液を用いて前記工程を1回以上繰り返すことを特徴とする、請求項1ないし請求項16のいずれか1項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項18】 前記高分子材料が架橋性基を有することを特徴とする請求項1ないし請求項17のいずれか1項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項19】 前記反射防止膜が単層であり、その屈折率が前記光透過性基板の屈折率と光透過性半導体薄膜の屈折率の間にあり、かつ、屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚が、可視帯域の中心近くである波長の $1/4$ またはその整数倍であることを特徴とする、請求項1ないし請求項4、請求項6ないし12、請求項14ないし請求項18のいずれか1項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項20】 前記反射防止膜の屈折率が $1.5 \sim 2.3$ の間にあることを特徴とする、請求項1ないし請求項4、請求項6ないし12、請求項14ないし請求項19のいずれか1項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項21】 前記反射防止膜が多層で、各層の屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚が、それぞれ、可視帯域の中心近くである波長の $1/4$ またはその整数倍であることを特徴とする、請求項1ないし請求項4、請求項6ないし12、請求項14ないし請求項20のいずれか1項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項22】 前記反射防止膜が酸化誘電体からなることを特徴とする請求項1ないし請求項4、請求項6

ないし12、請求項14ないし請求項21のいずれか1項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項23】 前記反射防止膜の膜厚が $50\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ であることを特徴とする、請求項1ないし請求項4、請求項6ないし12、請求項14ないし請求項22のいずれか1項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項24】 光透過性基板の上に、反射防止膜、マトリクス状導電膜および光透過性半導体薄膜をこの順に形成した着膜基板と、前記基板の上に形成した着色膜とを少なくとも有し、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないことを特徴とする、カラーフィルター。

【請求項25】 光透過性基板と、この上に設けられた反射防止膜と、該反射防止膜の上の互いに離間して設けられた複数の導電膜と、前記基板と複数の導電膜を被覆する光透過性半導体薄膜と、前記光透過性半導体薄膜の上であってかつ複数の導電膜の間の領域に形成された着色膜とを備えるカラーフィルター。

【請求項26】 前記導電膜と着色膜が交互に配置され、かつ前記着色膜がレッド着色膜、グリーン着色膜およびブルー着色膜であって、前記各色の着色膜が順次配置されていることを特徴とする請求項25に記載のカラーフィルター。

【請求項27】 光透過性基板と、この上に設けられた反射防止膜と、該反射防止膜の上の互いに離間して設けられた複数の凸状導電膜と、前記基板と複数の凸状導電膜を被覆し前記複数の凸状導電膜に対応した複数の凸部を有する光透過性半導体薄膜と、前記光透過性半導体薄膜の複数の凸部間に形成された着色膜とを備えるカラーフィルター。

【請求項28】 前記光透過性半導体薄膜の複数の凸部と着色膜が交互に配置され、かつ前記着色膜が、レッド着色膜、グリーン着色膜およびブルー着色膜であって、前記各色の着色膜が順次配置されていることを特徴とする請求項27に記載のカラーフィルター。

【請求項29】 光透過性基板、反射防止膜、光透過性半導体薄膜およびマトリクス状導電膜をこの順に形成した着膜基板と、前記基板の上に形成した着色膜とを少なくとも有し、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないことを特徴とする、カラーフィルター。

【請求項30】 請求項24ないし請求項29のいずれか1項に記載のカラーフィルターにおいて、反射防止膜の代わりに、光透過性半導体薄膜の屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚が、可視帯域の中心近くである波長の $1/2$ であるかあるいはその整数倍であるようにされていることを特徴とするカラーフィルター。

【請求項31】 前記導電膜の上にさらに遮光性金属膜が形成されていることを特徴とする請求項24ないし請求項30のいずれか1項に記載のカラーフィルター。

【請求項32】 前記導電膜が遮光性材料よりなり、導

電膜がブラックマトリクスを兼用することを特徴とする請求項24ないし請求項30のいずれか1項に記載のカラーフィルター。

【請求項33】 ブラックマトリクスが着色膜と同じ層に設けられていることを特徴とする請求項24ないし請求項30のいずれか1項に記載のカラーフィルター。

【請求項34】 光透過性基板の上に、反射防止膜、配列形成された薄膜トランジスタおよび光透過性半導体薄膜をこの順に有する着膜基板と、前記基板の上に形成した着色膜とを少なくとも有し、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないことを特徴とする、カラーフィルター。

【請求項35】 請求項34のカラーフィルターにおいて、反射防止膜の代わりに、光透過性半導体薄膜の屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚が、可視帯域の中心近くである波長の $1/2$ であるかその $1/2$ の整数倍であるようにされていることを特徴とするカラーフィルター。

【請求項36】 薄膜トランジスタのゲート電極とソース電極を遮光性の金属材料で形成し、これらの電極をブラックマトリクスとして利用することを特徴とする請求項34または請求項35に記載のカラーフィルター。

【請求項37】 さらにブラックマトリクスを設けたことを特徴とする請求項34または請求項35に記載のカラーフィルター。

【請求項38】 着色膜が架橋された高分子材料を含むことを特徴とする請求項24ないし請求項37のいずれか1項に記載のカラーフィルター。

【請求項39】 着色膜に接して平坦化膜あるいは保護層が設けられることを特徴とする請求項24ないし請求項38のいずれか1項に記載のカラーフィルター。

【請求項40】 請求項24ないし請求項39のいずれか1項に記載のカラーフィルターと、前記カラーフィルターの着色膜の上に形成される光透過性導電膜と、前記光透過性導電膜の上に形成される液晶配向膜と、前記カラーフィルターに対向配置される液晶駆動電極を設けた対向基板と、前記液晶配向膜と対向基板の間に封入される液晶材料とを少なくとも有する液晶表示装置。

【請求項41】 光を照射するための光源、第一の結像光学レンズと第二の結像光学レンズを有する結像光学系、第一の結像光学レンズと第二の結像光学レンズの間に挿入したフォトマスク、対向電極、バイアス電圧を印加可能な手段、および電着液を収納した電着槽を備えたカラーフィルター製造装置であって、光透過性の基板に少なくとも光透過性の導電膜および半導体薄膜を設けたカラーフィルター形成用基板を、少なくとも半導体薄膜が電着液に接触するように、電着槽に配置することを特徴とする、カラーフィルター製造装置。

【請求項42】 光を照射するための光源、第一の結像光学レンズと第二の結像光学レンズを有する結像光学

系、第一の結像光学レンズと第二の結像光学レンズの間に挿入したフォトマスク、および電解液を収納した電着槽を備えたカラーフィルター製造装置であって、光透過性の基板に少なくとも光透過性の導電膜および半導体薄膜を設けたカラーフィルター形成用基板を、少なくとも前記導電膜および半導体薄膜が電解液に接触するように、電着槽に配置することを特徴とする、カラーフィルター製造装置。

【請求項43】 結像光学系に代え、ミラー反射光学系を使用することを特徴とする、請求項41または請求項42に記載のカラーフィルター製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、CCDカメラや液晶表示素子などの各種表示素子やカラーセンサーに使用されるカラーフィルターの形成技術に関するものであり、着色層やブラックマトリクスの製造方法に関する。具体的には、着色層やブラックマトリクスを簡便にしかも高解像度で形成する新カラーフィルターの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、カラーフィルターの製造方法としては、(1)染色法、(2)顔料分散法、(3)印刷法、(4)インクジェット法、(5)電着法、(6)ミセル電解法などが知られている。これらのうち、(1)染色法及び(2)顔料分散法はいずれも技術の完成度は高く、カラー固体撮像素子(CCD)に多用されているが、フォトリソグラフィの工程を経てパターンニングする必要があり、工程数が多くコストが高いという問題がある。これに対して、(3)印刷法、(4)インクジェット法はいずれもフォトリソグラフィ工程を必要としないが、(3)印刷法は顔料を分散させた熱硬化型の樹脂を印刷し、硬化させる方法であり、解像度や膜厚の均一性の点で劣る。(4)インクジェット法は特定のインク受容層を形成し、親水化・疎水化処理を施した後、親水化された部分にインクを吹きつけてカラーフィルター層を得る方法であり、解像度の点、さらに、隣接するフィルター層に混色する確率が高く、位置精度の点でも問題がある。

【0003】(5)電着法は、水溶性高分子に顔料を分散させた電解溶液中で、予めパターンニングした透明電極上に70V程度の高電圧を印加し、電着膜を形成することで電着塗装を行い、これを3回繰り返してR.G.B.のカラーフィルター層を得る。この方法は、70Vといった高電圧を必要とし、また、あらかじめパターンニングした透明電極が必要なため任意の画像が作れないという欠点がある。

【0004】(6)ミセル電解法は電着法の一つであるが、析出材料として用いるフェロセンの酸化還元を利用するため電着に必要な電圧が低い。しかし、ミセル電解

法で形成される薄膜は、その形成工程に不可欠のフェロセンや界面活性剤等が析出時に取り込まれることにより不純物として混入してしまうため、形成されたカラーフィルターの透明性が悪くなり、色純度も悪く、抵抗の高い膜となる。また、電着に必要な時間が数十分を要するなど長時間となり製造効率が悪く、必須の電解成分であるフェロセン化合物が非常に高価である。

【0005】また、光半導体を用いその光起電力を利用することにより薄膜を形成する方法が特許第2603468号明細書に提案されている。しかしながら、この方法は、アクリル樹脂やエポキシ樹脂等の被膜を光半導体薄膜の上に形成するだけであり、着色剤を用いていないため、その用途も平板印刷用版材であり、カラーフィルターへの応用には程遠いものであった。

【0006】我々は、先に、従来のカラーフィルターの製造方法の問題点を克服する電着法あるいは光電着法によりカラーフィルターを製造する方法を提案してきたが（特開平11-105418号公報、特開平11-174790号公報、特開平11-133224号公報、特開平11-335894号公報）、これらの方法は、低電位の電圧印加により充分カラーフィルターとして機能する着色膜が形成可能なため、得られるカラーフィルターの解像度が高く、かつ低コストで、カラーフィルターを作製することができるという優れた方法である。また、我々は、更に研究を進め、光半導体の光触媒作用により内部回路を形成し、外部から電圧を印加したり、対向電極を使用することなく、着色膜を形成する方法に達し出願した（特願平11-322507号、特願平11-322508号）。

【0007】しかしながら、前記のごとき電着法、ミセル電解法、光電着法および光触媒法でカラーフィルターを製造するには、着膜用の電極として透明導電膜が必要であるが、その上に形成されるカラーフィルター層が絶縁性であるため、前記透明導電膜よりなる電極では液晶を駆動できず、カラーフィルター層の上部に液晶駆動用の電極（透明導電膜）を新たに設ける必要があった。導電膜としては、透明性に優れたITO膜が多用されるが、このITO膜は、導電膜に透明性が求められる場合に用いられる優れた導電膜であるが、それでも数%の光を吸収する。したがって、特に光透過性の高いカラーフィルターが要求される場合には、この数%の光吸収が問題になることがあった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記のごとき問題点を鑑みなされたものであり、その目的は、解像度が高くかつ高光透過性のカラーフィルターを、低コストで制御性よく作製することができるカラーフィルターの製造方法、カラーフィルター、液晶表示装置およびカラーフィルター製造装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の前記目的は、以下のカラーフィルターの製造方法、カラーフィルター、液晶表示装置およびカラーフィルター製造装置を提供することにより解決される。

(1) 光透過性基板の上に、反射防止膜、マトリクス状導電膜および光透過性半導体薄膜をこの順に形成した着膜基板を、着色材が含まれ、かつpHが変化することにより水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する材料を含む水系の電着液に、前記着膜基板の少なくとも前記半導体薄膜が電着液に接触するように配置した状態で、前記半導体薄膜の選択領域に光を照射することにより選択領域の半導体薄膜と対向電極の間に電圧を印加し、前記半導体薄膜の選択領域に着色膜を析出形成する工程を含む、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないことを特徴とする、カラーフィルターの製造方法。

(2) 光透過性基板の上に、反射防止膜、光透過性半導体薄膜およびマトリクス状導電膜をこの順に形成した着膜基板を、着色材が含まれ、かつpHが変化することにより水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する材料を含む水系の電着液に、前記着膜基板の少なくとも前記半導体薄膜が電着液に接触するように配置した状態で、前記半導体薄膜の選択領域に光を照射することにより選択領域の半導体薄膜と対向電極の間に電圧を印加し、前記半導体薄膜の選択領域に着色膜を析出形成する工程を含む、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないことを特徴とする、カラーフィルターの製造方法。

【0010】(3) 光透過性基板の上に、反射防止膜およびマトリクス状導電膜がこの順に形成され、前記導電膜に接して光透過性半導体薄膜が設けられ、かつ、前記導電膜が電解液と導通可能な着膜基板を、着色材が含まれ、かつpHが変化することにより水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する材料を含む水系の電解液に、前記半導体薄膜が電解液に接触するように配置すると共に、前記導電膜が電解液に導通する状態に配置し、この状態で前記半導体薄膜の選択領域に光を照射することにより、前記半導体薄膜の選択領域に着色膜を析出形成する工程を含む、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないことを特徴とする、カラーフィルターの製造方法。

(4) 光透過性基板の上に、反射防止膜および光透過性半導体薄膜がこの順に形成され、前記半導体薄膜に接してマトリクス状導電膜が設けられ、かつ、前記導電膜が電解液と導通可能な着膜基板を、着色材が含まれ、かつpHが変化することにより水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する材料を含む水系の電解液に、前記半導体薄膜が電解液に接触するように配置すると共に、前記導電膜が電解液に導通する状態に配置し、この状態で前記半導体薄膜の選択領域に光を照射することにより、前記半導体薄膜の選択領域に着色膜を析出形成する工程を含む、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないこと

を特徴とする、カラーフィルターの製造方法。

【0011】(5)前記(1)ないし(4)のいずれか1に記載のカラーフィルターの製造方法において、前記着膜基板に反射防止膜を設ける代わりに、光透過性半導体薄膜の屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚を、可視帯域の中心近くである波長の $1/2$ であるかあるいはその整数倍であるようにすることを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

(6)前記マトリクス状導電膜が、光透過性半導体薄膜とオーミックコンタクトを形成する材料からなることを特徴とする、前記(1)ないし(5)のいずれか1に記載のカラーフィルターの製造方法。

(7)前記導電膜の上にさらに遮光性金属膜が形成されていることを特徴とする前記(1)ないし(6)のいずれか1に記載のカラーフィルターの製造方法。

(8)前記マトリクス状導電膜が遮光性金属膜からなることを特徴とする前記(1)ないし(6)のいずれか1に記載のカラーフィルターの製造方法。

(9)前記遮光性金属膜がAl、Al合金、NiまたはNi合金より選ばれる材料からなることを特徴とする前記(1)ないし(8)のいずれか1に記載のカラーフィルターの製造方法。

(10)前記マトリクス状導電膜が光透過性導電膜であることを特徴とする前記(1)ないし(7)のいずれか1に記載のカラーフィルターの製造方法。

【0012】(11)光透過性基板の上に、反射防止膜、配列形成された薄膜トランジスタおよび光透過性半導体薄膜をこの順に有する着膜基板を、着色材が含まれ、かつpHが変化することにより水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する材料を含む水系の電着液に、前記着膜基板の少なくとも前記半導体薄膜が電着液に接触するように配置した状態で、前記半導体薄膜の選択領域に光を照射することにより選択領域の半導体薄膜と対向電極の間に電圧を印加し、前記半導体薄膜の選択領域に着色膜を析出形成する工程を含む、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないことを特徴とする、カラーフィルターの製造方法。

(12)光透過性基板の上に、反射防止膜、配列形成された薄膜トランジスタおよび光透過性半導体薄膜をこの順に有し、かつ薄膜トランジスタのソース電極またはドレイン電極が電解液と導通可能な着膜基板を、着色材が含まれ、かつpHが変化することにより水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する材料を含む水系の電解液に、前記半導体薄膜が電解液に接触するように配置すると共に、前記ソース電極またはドレイン電極が電解液に導通する状態に配置し、この状態で前記半導体薄膜の選択領域に光を照射することにより、前記半導体薄膜の選択領域に着色膜を析出形成する工程を含む、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないことを特徴とする、カラーフィルターの製造方法。

【0013】(13)前記(11)または(12)に記載のカラーフィルターの製造方法において、前記着膜基板に反射防止膜を設ける代わりに、光透過性半導体薄膜の屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚を、可視帯域の中心近くである波長の $1/2$ であるかあるいはその整数倍であるようにすることを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

(14)薄膜トランジスタのゲート電極とソース電極を遮光性金属で形成し、これらの電極をブラックマトリクスとして利用することを特徴とする前記(11)ないし(13)のいずれか1に記載のカラーフィルターの製造方法。

(15)さらに、ブラックマトリクスを形成することを特徴とする前記(1)ないし(6)、(10)ないし(13)のいずれか1に記載のカラーフィルターの製造方法。

(16)前記光透過性基板の厚さを0.2mm以下にすることにより光の回折を抑制し、かつ、光照射を、平行光を照射するかあるいは密着型の露光装置により光照射することを特徴とする前記(1)ないし(15)のいずれか1に記載のカラーフィルターの製造方法。

(17)選択領域の半導体薄膜に着色膜を析出形成する工程を行った後、前記着色材を他の色相を有する着色材に変更した電着液または電解液を用いて前記工程を1回以上繰り返すことを特徴とする、前記(1)ないし(16)のいずれか1に記載のカラーフィルターの製造方法。

(18)前記高分子材料が架橋性基を有することを特徴とする前記(1)ないし(17)のいずれか1に記載のカラーフィルターの製造方法。

【0014】(19)前記反射防止膜が単層であり、その屈折率が前記光透過性基板の屈折率と光透過性半導体薄膜の屈折率の間にあり、かつ、屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚が、可視帯域の中心近くである波長の $1/4$ またはその整数倍であることを特徴とする、前記(1)ないし(4)、(6)ないし(12)、(14)ないし(18)のいずれか1に記載のカラーフィルターの製造方法。

(20)前記反射防止膜の屈折率が1.5～2.3の間にあることを特徴とする、前記(1)ないし(4)、

(6)ないし(12)、(14)ないし(19)のいずれか1に記載のカラーフィルターの製造方法。

(21)前記反射防止膜が多層で、各層の屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚が、それぞれ、可視帯域の中心近くである波長の $1/4$ またはその整数倍であることを特徴とする、前記(1)ないし(4)、(6)ないし(12)、(14)ないし(20)のいずれか1に記載のカラーフィルターの製造方法。

(22)前記反射防止膜が酸化物質誘電体からなることを特徴とする前記(1)ないし(4)、(6)ないし(1

2)、(14ないし(21)のいずれか1に記載のカラーフィルターの製造方法。

(23) 前記反射防止膜の膜厚が50nm~100nmであることを特徴とする、前記(1)ないし(4)、

(6)ないし(12)、(14ないし(22)のいずれか1に記載のカラーフィルターの製造方法。

【0015】(24) 光透過性基板の上に、反射防止膜、マトリクス状導電膜および光透過性半導体薄膜をこの順に形成した着膜基板と、前記基板の上に形成した着色膜とを少なくとも有し、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないことを特徴とする、カラーフィルター。

(25) 光透過性基板と、この上に設けられた反射防止膜と、該反射防止膜の上の互いに離間して設けられた複数の導電膜と、前記基板と複数の導電膜を被覆する光透過性半導体薄膜と、前記光透過性半導体薄膜の上であってかつ複数の導電膜の間の領域に形成された着色膜とを備えるカラーフィルター。

(26) 前記導電膜と着色膜が交互に配置され、かつ前記着色膜がレッド着色膜、グリーン着色膜およびブルー着色膜であって、前記各色の着色膜が順次配置されていることを特徴とする前記(25)に記載のカラーフィルター。

(27) 光透過性基板と、この上に設けられた反射防止膜と、該反射防止膜の上の互いに離間して設けられた複数の凸状導電膜と、前記基板と複数の凸状導電膜を被覆し前記複数の凸状導電膜に対応した複数の凸部を有する光透過性半導体薄膜と、前記光透過性半導体薄膜の複数の凸部間に形成された着色膜とを備えるカラーフィルター。

(28) 前記光透過性半導体薄膜の複数の凸部と着色膜が交互に配置され、かつ前記着色膜が、レッド着色膜、グリーン着色膜およびブルー着色膜であって、前記各色の着色膜が順次配置されていることを特徴とする前記

(27)に記載のカラーフィルター。

(29) 光透過性基板、反射防止膜、光透過性半導体薄膜およびマトリクス状導電膜をこの順に形成した着膜基板と、前記基板の上に形成した着色膜とを少なくとも有し、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないことを特徴とする、カラーフィルター。

【0016】(30) 前記(24)ないし(29)のいずれか1に記載のカラーフィルターにおいて、反射防止膜の代わりに、光透過性半導体薄膜の屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚が、可視帯域の中心近くである波長の $1/2$ であるかあるいはその整数倍であるようにされていることを特徴とするカラーフィルター。

(31) 前記導電膜の上にさらに遮光性金属膜が形成されていることを特徴とする前記(24)ないし(30)のいずれか1に記載のカラーフィルター。

(32) 前記導電膜が遮光性材料よりなり、導電膜がブラックマトリクスを兼用することを特徴とする前記(2

4)ないし(30)のいずれか1に記載のカラーフィルター。

(33) ブラックマトリクスが着色膜と同じ層に設けられていることを特徴とする前記(24)ないし(30)のいずれか1に記載のカラーフィルター。

(34) 光透過性基板の上に、反射防止膜、配列形成された薄膜トランジスタおよび光透過性半導体薄膜をこの順に有する着膜基板と、前記基板の上に形成した着色膜とを少なくとも有し、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないことを特徴とする、カラーフィルター。

(35) 前記(34)のカラーフィルターにおいて、反射防止膜の代わりに、光透過性半導体薄膜の屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚が、可視帯域の中心近くである波長の $1/2$ であるかあるいはその整数倍であるようにされていることを特徴とするカラーフィルター。

(36) 薄膜トランジスタのゲート電極とソース電極を遮光性の金属材料で形成し、これらの電極をブラックマトリクスとして利用することを特徴とする前記(34)または(35)に記載のカラーフィルター。

(37) さらにブラックマトリクスを設けたことを特徴とする前記(34)または(35)に記載のカラーフィルター。

(38) 着色膜が架橋された高分子材料を含むことを特徴とする前記(24)ないし(37)のいずれか1に記載のカラーフィルター。

(39) 着色膜に接して平坦化膜あるいは保護層が設けられることを特徴とする前記(24)ないし(38)のいずれか1に記載のカラーフィルター。

【0017】(40) 前記(24)ないし(39)のいずれか1に記載のカラーフィルターと、前記カラーフィルターの着色膜の上に形成される光透過性導電膜と、前記光透過性導電膜の上に形成される液晶配向膜と、前記カラーフィルターに対向配置される液晶駆動電極を設けた対向基板と、前記液晶配向膜と対向基板の間に封入される液晶材料とを少なくとも有する液晶表示装置。

(41) 光を照射するための光源、第一の結像光学レンズと第二の結像光学レンズを有する結像光学系、第一の結像光学レンズと第二の結像光学レンズの間に挿入したフォトマスク、対向電極、バイアス電圧を印加可能な手段、および電着液を収納した電着槽を備えたカラーフィルター製造装置であって、光透過性の基板に少なくとも光透過性の導電膜および半導体薄膜を設けたカラーフィルター形成用基板を、少なくとも半導体薄膜が電着液に接触するように、電着槽に配置することを特徴とする、カラーフィルター製造装置。

(42) 光を照射するための光源、第一の結像光学レンズと第二の結像光学レンズを有する結像光学系、第一の結像光学レンズと第二の結像光学レンズの間に挿入したフォトマスク、および電解液を収納した電解槽を備えたカラーフィルター製造装置であって、光透過性の基板に



少なくとも光透過性の導電膜および半導体薄膜を設けたカラーフィルター形成用基板を、少なくとも前記導電膜および半導体薄膜が電解液に接触するように、電解槽に配置することを特徴とする、カラーフィルター製造装置。

(43) 結像光学系に代え、ミラー反射光学系を使用することを特徴とする、前記(41)または(42)に記載のカラーフィルター製造装置。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】本発明で用いる光電着法は、基本的には、光透過性の基板と導電膜(光透過性の場合がある)と光透過性の半導体薄膜を有する着膜基板を用い、この着膜基板を、着色材を含みかつpHが変化することにより水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する材料を含む水系の電着液に少なくとも前記半導体薄膜が接触する状態に配置し、半導体薄膜の選択領域に光を照射し、その選択領域に光起電力を発生させて、電着に必要な電圧を選択領域と対向電極の間に印加し、半導体薄膜近傍のpHを変化させ、電着液から材料を半導体薄膜上に析出させることを特徴とするものである。光起電力に基づく電圧が電着に必要な電圧を超えて十分大きい場合には、特にバイアス電圧を加える必要はないが、不十分な場合には、光起電力に加えてさらに導電膜にバイアス電圧を加える。

【0019】また、本発明で用いる光触媒法は、基本的には、光半導体が有している光触媒作用を利用するもので、光透過性の基板と導電膜(光透過性の場合がある)と光透過性の半導体薄膜を有する着膜基板を用い、半導体薄膜の選択領域に光を照射すると、半導体薄膜-導電膜-電解液の間に内部回路が形成され、半導体薄膜に接触している電解液に電気分解が生じ、水素イオン濃度を変化させることができる。水素イオン濃度を変化させることにより、光電着法と同様に、電解液からの材料の沈殿すなわち、着膜が可能になる。また、電解液としては、前記光電着法において用いる電着液と同様の組成の水性液を用いることができる。光触媒法の場合には、対向電極は不要となる。また、光触媒法の場合には、導電膜が電解液に導通することと、半導体薄膜と導電膜が接していることが必要である。

【0020】本発明のカラーフィルターの製造方法は、前記光電着法および光触媒法において、(1)着膜基板の半導体薄膜全面に導電膜を形成する必要がなく、一点でも半導体薄膜と導電膜がオーミックコンタクトを形成しているような着膜基板を用いれば、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しない着色膜を形成することができ、また、(2)光透過性基板と光透過性半導体薄膜との間に反射防止膜を形成するか、または光透過性半導体薄膜の光学膜厚を特定の厚さにすることにより、光透過性基板と光透過性半導体薄膜との間において光反射が生じない、という2つの点に基づき、透過率が極めて高いカラ

ーフィルターを作製することが可能となったものである。すなわち、以下に説明するような本発明の着膜基板を用いることにより、作製されるカラーフィルターの着色膜の下に実質的に導電膜が存在せず、従来の着膜基板を用いる製造方法において生ずる導電膜による光吸収という問題点を回避することができることに加え、光透過性基板と光透過性半導体薄膜との間における光反射がなくなることにより、透過率に優れたカラーフィルターが得られるものである。

【0021】本発明は、光電着法および光触媒法によるカラーフィルターの製造方法において、以下の着膜基板を用いることを特徴とする。

#### 1. 光電着法を用いる場合の着膜基板

(1) 光透過性基板の上に、反射防止膜、マトリクス状導電膜および光透過性半導体薄膜をこの順に形成した着膜基板。

(2) 光透過性基板の上に、反射防止膜、光透過性半導体薄膜およびマトリクス状導電膜をこの順に形成した着膜基板。

(3) 光透過性基板の上に、反射防止膜、配列形成された薄膜トランジスタ(TFT)および光透過性半導体薄膜をこの順に有する着膜基板。

(4) ①光透過性基板の上にマトリクス状導電膜および光透過性半導体薄膜をこの順に形成した着膜基板、②光透過性基板の上に光透過性半導体薄膜およびマトリクス状導電膜をこの順に形成した着膜基板、または③光透過性基板の上に配列形成された薄膜トランジスタ(TFT)および光透過性半導体薄膜をこの順に有する着膜基板において、光透過性半導体薄膜の屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚を、可視帯域の中心近くである波長の $1/2$ であるかあるいは可視帯域の中心近くである波長の $1/2$ の整数倍であるようにした着膜基板。

#### 【0022】2. 光触媒法を用いる場合の着膜基板

(5) 光透過性基板の上に、反射防止膜とマトリクス状導電膜がこの順に形成され、前記導電膜に接して光透過性半導体薄膜が設けられ、かつ、前記導電膜が電解液と導通可能な着膜基板。

(6) 光透過性基板の上に、反射防止膜と光透過性半導体薄膜がこの順に形成され、前記半導体薄膜に接してマトリクス状導電膜が設けられ、かつ、前記導電膜が電解液と導通可能な着膜基板。

(7) 光透過性基板の上に、反射防止膜、配列形成された薄膜トランジスタおよび光透過性半導体薄膜をこの順に有するものであり、かつ薄膜トランジスタのソース電極またはドレイン電極が電解液と導通可能な着膜基板。

(8) ①光透過性基板の上にマトリクス状導電膜がこの順に形成され、前記導電膜に接して光透過性半導体薄膜が設けられ、かつ、前記導電膜が電解液と導通可能な着膜基板、②光透過性基板の上に光透過性半導体薄膜がこの順に形成され、前記半導体薄膜に接してマトリクス状

導電膜が設けられ、かつ、前記導電膜が電解液と導通可能な着膜基板、または③光透過性基板の上に配列形成された薄膜トランジスタおよび光透過性半導体薄膜をこの順に有するものであり、かつ薄膜トランジスタのソース電極またはドレイン電極が電解液と導通可能な着膜基板、において、光透過性半導体薄膜の屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚を、可視帯域の中心近くである波長の $1/2$ であるかあるいは可視帯域の中心近くである波長の $1/2$ の整数倍であるようにした着膜基板。

【0023】前記（１）ないし（３）および（５）ないし（７）の反射防止膜が単層の場合、その屈折率が前記光透過性基板の屈折率と光透過性半導体薄膜の屈折率の間にあり、かつ、屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚が、可視帯域の中心近くである波長の $1/4$ またはその整数倍であることが、光透過性基板と光透過性半導体薄膜との間における光反射をなくする点からみて好ましい。また、反射防止膜の屈折率をたとえば $1.5 \sim 2.3$ の間にすることができ、その膜厚は $50\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ 程度の範囲が適切である。前記反射防止膜が多層の場合には、各層の屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚が、それぞれ、可視帯域の中心近くである波長の $1/4$ あるいはその整数倍にすることにより、前記の光反射を有効に防止することができる。前記反射防止膜はたとえば酸化物質誘電体で構成することができる。

【0024】一方、前記（４）あるいは（８）のように、着膜基板に反射防止膜を設ける代わりに、光透過性半導体薄膜の屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚を、可視帯域の中心近くである波長の $1/2$ であるか、あるいは可視帯域の中心近くである波長の $1/2$ の整数倍であるようにした着膜基板を用いることによっても、光透過性半導体薄膜と基板の間で光反射が起こるのを防止することができる。

【0025】前記（１）および（２）の着膜基板の一例を図を用いて説明する。図１（Ａ）は、前記（１）の着膜基板の一例を示す断面模式図であり、図１（Ｂ）は、前記（２）の着膜基板の一例を示す断面模式図である。図１（Ａ）および図１（Ｂ）において、１０は着膜基板、１２は光透過性基板、１３は反射防止膜、１４はマトリクス状に形成された導電膜、１６は光透過性半導体薄膜をそれぞれ示す。また、図２は、前記（１）および（２）の着膜基板において、光透過性基板または光透過性半導体薄膜の上に形成されるマトリクス状の導電膜の平面図を示す。また、前記（３）の着膜基板の一例が図１（Ｃ）に示される。図１（Ｃ）中、１０は着膜基板、１２は光透過性基板、１３は反射防止膜、１６は光透過性半導体薄膜、１８は薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）をそれぞれ示す。また、ＴＦＴは、ゲート電極２、ゲート絶縁膜３、 $n\text{-a-Si/a-Si}$ ５、ソース電極６、ドレイン電極７、保護膜８から構成される。図に示すように、光透過性半導体薄膜１６をドレイン電極７の一部を

覆うように設けると、光透過性半導体薄膜１６の上に図示しない着色膜を形成し、さらにその上に画素電極を設ける際、容易に画素電極とドレイン電極を電氣的に導通させることができる。

【0026】前記（５）の着膜基板の一例として、前記図１（Ａ）で示されるような断面構造を有し、また図２で示されるような平面形状を有するマトリクス状導電膜を有する着膜基板、すなわち、前記（１）と同様のものを挙げることができる。この例の着膜基板１０も、光透過性基板１２の上にマトリクス状導電膜１４と光透過性半導体薄膜１６をこの順に設けたものである。マトリクス状導電膜と電解液とを導通させるために、例えば、図２で示される周縁部の幅広の部分の導電膜が一部露出するようにその上に半導体薄膜を設けたり、あるいは導電膜にリード線を介して電極を結合し、この電極を電解液に接触させることにより、マトリクス状導電膜と電解液とを導通させることができる。さらに、導電膜の側面のみを露出させ、この部分を電解液に接触させることにより、マトリクス状導電膜と電解液とを導通させることもできる。また、前記（６）に記載の着膜基板としては、図１（Ｂ）で示される断面構造を有した、図２で示されるようなマトリクス状導電膜を有する着膜基板、すなわち前記（２）と同様のものを挙げることができる。この構造のものは、光透過性基板１２の上に光透過性半導体薄膜１６とマトリクス状導電膜１４をこの順に設けたもので、マトリクス状導電膜と半導体薄膜が露出しているため、電解液に着膜基板を接触あるいは浸漬させた場合、マトリクス状導電膜は電着液等に導通することになる。前記（７）に記載の着膜基板は、図１

（Ｃ）に示される構造のものが使用できるが、同図に示すように、薄膜トランジスタのドレイン電極またはソース電極を露出させて電解液と導通させることが必要である。この例の場合も、形成した着色膜の上に設ける画素電極とドレイン電極を電氣的に容易に導通させることができる。

【0027】また、前記（４）あるいは（８）に記載の着膜基板としては、図１（Ａ）ないし図１（Ｃ）に着膜基板から反射防止膜を除いた構造（図示せず）で、光透過性半導体薄膜の光学膜厚が前記のごとき特定のものを挙げることができる。

【0028】前記（１）～（３）および（５）～（７）に記載の電着基板は、光透過性基板と光透過性半導体薄膜との間の反射を無くすために、反射防止膜を設けたものである。反射防止膜としては、たとえば、その屈折率が、基板の屈折率と透明半導体薄膜の屈折率の間にあり、かつその光学膜厚、すなわち屈折率と膜厚の積が、可視帯域の中心近くである波長の $1/4$ である材料の膜を用いることができる。例えば、基板が屈折率が $1.5$ のガラスで、透明半導体薄膜が屈折率 $2.7$ の酸化チタンの場合に、可視光の中心波長を $550\text{ nm}$ とすると、屈

折率は両者の中間の1.8～2.0位の材料、例えば屈折率が2.0の $ZrO_2$ の膜で、膜厚が $68.75\text{ nm}$  ( $550/4 \times 2.0 = 68.75$ )の膜を用いることができる。ただし、実際の屈折率は、反射防止膜の成膜条件によって大きく変化するので、これに合わせた膜厚を決定する必要がある。また、屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚が、可視帯域の中心近くである波長の $1/4$ の整数倍であることもできる。さらに、反射防止膜を多層にすることもできるが、その場合には、それぞれの層が前記の屈折率および光学膜厚の条件を満たすようにすることが必要である。本発明の反射防止膜は、用いる材料として、透明基板あるいは透明半導体膜にもよるが、一般的に、屈折率が1.5～2.3の範囲にあるものが好ましく、このような材料として酸化物誘電体を挙げることができる。酸化物誘電体としては、 $CeF_3$ 、 $ZnS$ 、 $MgO$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Sc_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $CeO_2$ などがある。特に $ZrO_2$ は高屈折率誘電体薄膜材料として一般に利用されておりスパッタ法や電子ビーム蒸着法で容易に薄膜形成できる。また、本発明における反射防止膜の膜厚は、前記各層の屈折率にも依存するが、一般的に $50\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲が適切である。

【0029】また、反射防止膜を設ける代わりに、光透過性半導体薄膜の屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚を、可視帯域の中心近くである波長の $1/2$ であるか、あるいは可視帯域の中心近くである波長の $1/2$ の整数倍であるようにする場合には、たとえば可視光の中心波長が $550\text{ nm}$ であるとする、透明半導体薄膜が屈折率2.7の酸化チタンを用いる場合、たとえば、 $550 / (2 \times 2.7) = 102\text{ (nm)}$ 程度を酸化チタン薄膜の光学膜厚とすることができる。(厳密にこの値にする必要はない。)

【0030】前記導電膜の材料としては光透過性の半導体薄膜とオーミックコンタクトを形成する材料であれば特に制限なく用いることができる。具体的には酸化チタンや酸化亜鉛などの半導体薄膜とオーミックコンタクトを形成する、 $Ni$ 、 $Ag$ 、 $Al$ 、 $In$ 、 $Pt$ 、 $Ti$ 、 $ITO$ などが好ましく用いられる。前記導電膜として、光遮断性の高い材料を用いると、マトリクス状導電膜がブラックマトリクスを兼ねることができ、その後、ブラックマトリクスを形成する工程を省くことができる。この場合、図1(A)および図1(B)の14で示されるマトリクス状導電膜を、ブラックマトリクスとして機能させることができる。このような材料としては、従来より金属系のブラックマトリクスとして用いられている $Al$ または $Al$ 合金、 $Ni$ または $Ni$ 合金などが好ましく用いられる。これらは、半導体である酸化チタンとの組み合わせが特に好適である。また、光透過性導電膜としては、エッチングが容易でかつオーミックコンタクトも容易にとることができる $ITO$ が好ましく用いられる。ただし、この場合は、ブラックマトリクスは別途設ける必

要がある。

【0031】次に、本発明の着膜基板を用いてカラーフィルターを作製するプロセスについて説明する。最初に前記(1)または(4)の着膜基板を用い、マトリクス状導電膜として $ITO$ を用いるカラーフィルターの作製法について図3(A)ないし図3(E)を用いて説明する。図3(A)ないし図3(D)は、図示しない光電着装置あるいは光触媒着膜装置により(以下の図4ないし図6のプロセスの場合も同様)着膜基板の上に着色膜が形成される工程を示し、図3(A)で示される着膜基板の上に、まずレッドの着色膜が形成され(図3

(B))、その後順次グリーンおよびブルーの着色膜を形成し(図3(C)、図3(D))、最後にブラックマトリクスを形成する工程(図3(E))を示す。次に、前記(1)または(4)の構造を有し、マトリクス状導電膜として遮光性の高い金属を用いた着膜基板を用いる、カラーフィルターの作製法について図4(A)ないし図4(D)を用いて説明する。図4(A)で示される着膜基板の上に、まずレッドの着色膜が形成され(図4(B))、その後順次グリーンおよびブルーの着色膜を形成し(図3(C)、図3(D))、カラーフィルターが完成する。マトリクス状導電膜がブラックマトリクスを兼用するので、このプロセスによる作製法では、工程が1つ少なくなる。

【0032】図5(A)ないし図5(E)は、前記(2)または(5)で示す構造の着膜基板を用い、導電膜として $ITO$ を用いるカラーフィルターの作製工程を示し、図5(A)で示される着膜基板の上に、まずレッドの着色膜が形成され(図5(B))、その後順次グリーンおよびブルーの着色膜を形成し(図5(C)、図5(D))、最後にブラックマトリクスを形成する工程(図5(E))を示す。図6(A)ないし図6(D)は、前記(2)または(5)の構造を有し、マトリクス状導電膜として遮光性の高い金属を用いた着膜基板を用いる、カラーフィルターの作製法について示すもので、図6(A)で示される着膜基板の上に、まずレッドの着色膜が形成され(図6(B))、その後順次グリーンおよびブルーの着色膜を形成し(図6(C)、図6(D))、カラーフィルターが完成する。この例でも、マトリクス状導電膜がブラックマトリクスを兼用するので、このプロセスによる作製法では、工程が1つ少なくなる。

【0033】また、前記(3)または(6)で示す構造の薄膜トランジスタを有する着膜基板を用いたカラーフィルターの作製法については図示していないが、図1(C)で示す着膜基板10の半導体薄膜16の上に順次レッド、グリーンおよびブルーの着色膜を形成し、その後ブラックマトリクスを形成することができる。薄膜トランジスタのゲート電極とソース電極(図7参照)を遮光性の金属材料で形成した場合には、これらの電極がブ

ラックマトリクスを兼用することができるので、改めてブラックマトリクスを設ける必要はない。また、画素電極は前記着色膜の上に形成されるが、前記のように図1 (C) で示すような着膜基板を用いた場合、容易に画素電極とドレイン電極を導通させることができる。

【0034】次に、本発明のカラーフィルターの製造方法において用いる電着液および電解液について説明する。電着液および電解液としては同様の組成のものが用いられるので、以下においてこれらをまとめて「着膜液」として説明する。本発明の着膜液には、着色材が含まれ、かつpHが変化することにより水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する材料が含まれることを特徴とする。したがって、着色材自体がpHが変化することにより水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する材料であることができる。電着材料として混合物を用いる場合には、少なくとも1種類以上の分子は単体でpHの変化によって溶解度が変化し薄膜が形成される電着性を持っている必要がある。このように1種が電着性の物質であれば、単体では薄膜形成能力が無い種々の材料を電着液中に分散すれば、電着膜形成時には電着性がある材料に取り込まれて、フィルター中に固定されることになる。

【0035】pHが変化することにより水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する材料としては、カルボキシル基やアミノ基などのように、液のpHが変わることにより、そのイオン解離性が変化する基（イオン性基）を分子中に有している物質を含むことが好ましい。しかし、前記材料は必ずしもイオン性基の存在が必須ではない。また、イオンの極性も問わない。例えば、2種類のイオンを混合した場合について考えてみる。一般に、塩基性溶液と酸性溶液を混合すると中和して錯体など別の析出物を生じて沈殿する。このため、2種類の色素を混合して混合色を出す場合には無極性の顔料を使うか、同極性の材料を分散させるのが一般的である。ところが、ある種の染料同士では、錯体が形成されずイオンが共存した状態を取る。この場合には、塩基性溶液と酸性溶液を混合しても析出物を抑えることができ、イオンの極性によらず使用することができる。

【0036】pHが変化することにより水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する材料は、着色膜（カラーフィルター膜）の機械的強度等の観点から、このような性質を有する高分子材料であることが好ましい。このような高分子材料としては、前記のようにイオン性基を有する高分子材料（イオン性高分子）が挙げられる。前記イオン性高分子は、水系液体（pH調節を行った水系液体を含む。）に対して十分な溶解性あるいは分散性を有していること、また光透過性を有していることが必要である。

【0037】また、pHの変化により水性液体に対する溶解性ないし分散性が低下する機能をもたせるために、

分子中に親水基と疎水基を有していることが好ましく、親水基として、カルボキシル基（アニオン性基）、アミノ基（カチオン性基）等のイオン化可能性基（以下、単に「イオン化基」という）が導入されていることが好ましい。たとえばカルボキシル基を有する高分子材料の場合、pHがアルカリ性領域においてはカルボキシル基が解離状態になって水性液体に溶解し、また酸性領域においては解離状態が消失し溶解度が低下し析出する。

【0038】前記高分子材料における疎水基の存在により、前記のようなpHの変化によってイオン解離している基がイオン性を失うこととあいまって、瞬時に膜を析出させるという機能を高分子材料に付与している。また、この疎水基は、後述する本発明のカラーフィルターの形成方法において、着色材として用いる有機顔料に対し親和性が高いため有機顔料を吸着する能力があり、重合体に良好な顔料分散機能を付与する。また、親水基として、イオン化基の他にヒドロキシ基等を挙げることができる。

【0039】疎水基と親水基を有する重合体中の疎水基の数が、親水基と疎水基の総数の30%から80%の範囲にあるものが好ましい。疎水基の数が親水基と疎水基の総数の30%未満のものは、形成された膜が再溶解し易く、膜の耐水性や膜強度が不足する場合があります。また、疎水基数が親水基と疎水基の総数の80%より大きい場合は、水系液体への重合体の溶解性が不十分となるため、着膜液が濁ったり、材料の沈殿物が生じたり、着膜液の粘度が上昇しやすくなるので、前記の範囲にあることが望ましい。親水基と疎水基の総数に対する疎水基数は、より好ましくは55%から70%の範囲である。この範囲のものは、特に膜の析出効率が高く、着膜液の液性も安定している。また、光電着法の場合には、低い電着電位で膜形成ができる。

【0040】前記高分子材料としては、たとえば、親水基を有する重合性モノマー、疎水基を有する重合性モノマーを共重合させたものが挙げられる。また、親水基を含む重合性モノマーとしては、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリルアミド、無水マレイン酸、フマル酸、プロピオール酸、イタコン酸、などおよびこれらの誘導体が用いられるが、これらに限定されるものではない。中でも特に、メタクリル酸、アクリル酸はpH変化による着膜効率が高く、有用な親水性モノマーである。また、疎水基を含む重合性モノマー材料、アルケン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、などおよびこれらの誘導体が用いられるが、これらに限定されるものではない。特に、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンは疎水性が強いため、再溶解に対するヒステリシス特性を得やすく有用な疎水性モノマーである。

本発明のカラーフィルター製造方法において用いる高分子材料としては親水基含有モノマーとしてアクリル酸またはメタクリル酸を、疎水基含有モノマーとしてスチレンまたは $\alpha$ -メチルスチレンを用いる共重合体が好ましく用いられる。

【0041】本発明のカラーフィルターの製造方法において利用される高分子材料は、このような親水基および疎水基をそれぞれ含む重合性モノマーを、好ましくは、高分子中の親水基と疎水基の数の割合が前記のごとき比率となるように共重合させた高分子材料であり、各親水基及び疎水基の種類は1種に限定されるものではない。また、本発明において用いる高分子材料には、架橋性基を導入することにより架橋可能な高分子材料とすることができ、着色膜形成後あるいは着色膜およびブラックマトリクスを形成後に着色膜に熱処理を行って架橋し、着色膜の機械的強度や耐熱性を向上させることができる。架橋した着色膜は、機械的強度や耐熱性が向上する。したがって、本発明のカラーフィルターにおいては、保護膜を設けることなく着色膜の上に直接、電極となる光透過性導電膜をスパッタリング法等により形成することが可能である。

【0042】架橋性基としてはエポキシ基、ブロックイソシアネート基（イソシアネート基に変化しうる基を含む）、シクロカーボネート基、メラミン基等が挙げられる。したがって、前記高分子材料として、たとえば架橋性基を有する重合性モノマー、親水基を有する重合性モノマー、疎水基を有するモノマーを共重合させたものが好適に用いられる。前記架橋性基を有する重合性モノマーとしては、たとえばグリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸アジド、メタクリル酸2-（O-〔1'-メチルプロピルデンアミノ〕カルボキシアミノ）エチル（昭和電工（株）製、商品名：カレンズMO1-BN）、4-（（メタ）アクリロイルオキシメチル）エチレンカーボネート、（メタ）アクリロイルメラミン等が挙げられる。これらの架橋性モノマーは、用いるモノマーの種類によっても異なるが、一般的に電着性高分子化合物中1～20モル%含まれる。架橋性基を導入した高分子材料を用いるカラーフィルターの作製においては、着色膜形成後あるいは着色膜およびブラックマトリクスを形成後に着色膜に熱処理を行って架橋させるが、その熱処理温度は、基板がガラス等の耐熱性基板の場合には220℃程度に、また、基板がプラスチックフィルムの場合には、180℃以下にすることが望ましい。また、架橋性基はこの熱処理温度を考慮して、適宜選ばれる。

【0043】前記高分子材料の重合度は、6,000から25,000のものが良好な着膜膜を得る高分子材料となる。より好ましくは、重合度が9,000から20,000の材料である。重合度が6,000より低いと再溶解し易くなる。重合度が25,000より高い

と、水系液体への溶解性が不十分となり、液体が濁ったり沈殿物が生じたりして問題を生じる。

【0044】また、前記高分子材料がカルボキシル基等のアニオン性基を有している場合、この高分子材料の酸価は、60から300の範囲において良好な着膜特性が得られる。特に90から195の範囲がより好ましい。前記酸価が60より小さいと、水系液体への溶解性が不十分となり、着膜液の固形分濃度を適正值まで上げることができなくなったり、液体が濁ったり沈殿物が生じたり、液粘度が上昇したりし問題が生じる。また、酸価が300を超えると、形成された膜が再溶解しやすいので、前記範囲が適切である。

【0045】また前記高分子材料は、それが溶解している着膜液のpH値の変化に応じて、溶解状態あるいは分散状態から上澄みを発生して沈殿を生じる液性変化が、pH範囲領域2以内で生じることが好ましい。前記のpH範囲領域が2以内であると、急峻なpH変化に対しても瞬時に着色膜の析出が可能となり、また析出する着色膜の凝集力が高く、着膜液への再溶解速度が低減するなどの効果が優れている。そしてこのことにより、高い透光性と耐水性を有するカラーフィルター層が得られる。前記pH範囲領域が2より大きい場合は、十分な着色膜構造を得るための着膜速度の低下や、着色膜の耐水性の欠如などが起こりやすい。より好ましい特性を得るには、前記pH範囲領域が1以内である。

【0046】さらに、前記のごとき高分子材料が溶解した状態の着膜液は、pH値の変化に対して沈殿を生じる状態変化が急峻に生じることの他に、さらに、再溶解ににくいという特性を有していることが好ましい。この特性はいわゆるヒステリシス特性といわれるもので、たとえばアニオン性の着膜材料の場合、pHが低下することにより急激に析出が起こるが、pHが上昇しても（たとえば着膜終了時等）再溶解が急激に起こらず、析出状態が一定時間保持されることを意味する。一方、ヒステリシス特性を示さないものは、pHがわずかに上昇しても溶解度が上昇し、析出膜が再溶解しやすい。

【0047】上記のごとき特性を有する高分子材料は、親水基と疎水基の種類、親水基と疎水基のバランス、酸価、分子量等を適宜、調節することにより得られる。

【0048】本発明の着膜液に添加する着色材としては、染料および顔料が使用される。染料および顔料は、自身、着膜液のpHの変化に対応してその溶解性あるいは分散性が低下する性質を必ずしも有していることを要しない。この場合には前記性質を有している着色材以外の成分、例えば高分子材料が凝集・析出して着膜する際に、その膜に取り込まれて膜を着色する。液のpHが変化することにより溶解性あるいは分散性が低下する染料としては、イオン性染料が挙げられる。またイオン性染料と顔料を組み合わせ使用することもできる。イオン性染料としては、トリフェニルメタンフタリド系、フェ

ノサジン系、フェノチアジン系、フルオレセイン系、インドリルフタリド系、スピロピラン系、アザフタリド系、ジフェニルメタン系、クロメノピラゾール系、ロイコオーラミン系、アゾメチン系、ローダミンラクタル系、ナフトラクタム系、トリアゼン系、トリアゾールアゾ系、チアゾールアゾ系、アゾ系、オキサジン系、チアジン系、ベンズチアゾールアゾ系、キノンイミン系の染料、及びカルボキシル基、アミノ基、又はイミノ基を有する親水性染料等が挙げられる。例えば、フルオレセイン系の色素であるローズベンガルやエオシンはpH=4以上では水に溶けるが、それ以下では中性状態となり沈殿する。同様にジアゾ系のPro Jet Fast Yellow2はpH6以上では水に溶けるが、それ以下では沈殿する。顔料としては、公知の赤色、緑色、青色等の顔料を特に制限なく使用することができるが、顔料の粒子径が小さい程色相の再現性がよい。カラーフィルターを作製する場合には、カラーフィルター層の透明性及び分散性の観点からは、特に顔料の平均粒子径が200nm(0.2μm)好ましくは100nm(0.1μm)以下のものが好ましい。また、カラーフィルター用着色材としては、本発明者らが、光電着方法に適する材料として先に、特開平11-105418号公報、特願平9-329798号として提案した明細書に記載の着色材なども用いることができる。

【0049】また、二種以上の着色材を用いれば、任意の混合色が得られ、染料と顔料を組み合わせることも可能である。2種類の着色材を混合して混合色を出す場合の着色材のイオン性については、着色材が沈殿あるいは析出することを防ぐため、無極性の着色材を使うかあるいは同極性の着色材を用いるのが一般的である。しかし、ある種の染料同士では、錯体が形成されずイオンが共存した状態を取るため、この場合には、塩基性溶液と酸性溶液を混合しても析出物を抑えることができ、イオンの極性によらず使用することができる。本発明においては、アニオン性基を有する高分子材料を用いて顔料を分散させた着膜液が、カラーフィルター用として好ましく用いられる。

【0050】本発明の着膜液に含まれる着膜材料は、薄膜の形成効果を損なわない限りにおいて、上で述べたような材料を任意に組み合わせることができ、2種類以上のアニオン性分子の混合物のような同極性分子の混合物、あるいはアニオン性分子とカチオン性分子の混合物のような異極性分子の混合物が挙げられる。

【0051】次に着膜液の導電率について説明する。導電率は着膜スピードいいかえれば、着膜量に関連しており、導電率が高くなればなるほど一定時間に付着する着膜の膜厚が厚くなり約20mS/cmで飽和する。従って、高分子材料や着膜性の色素イオンだけでは導電率が足りない場合には、着膜に影響を与えないイオン、例えばNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンやCl<sup>-</sup>イオンを加えてやることで着膜スピ

ードをコントロールすることができる。通常、着膜液は、支持塩を加えて導電率を高める。電気化学で、一般的に使われる支持塩はNaCl、やKCl等のアルカリ金属塩や、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、テトラエチルアンモニウムパークロレート(Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>)等のテトラアルキルアンモニウム塩が用いられる。しかし、アルカリ金属は、薄膜トランジスタの特性に悪影響を及ぼすため、薄膜トランジスタを設けた基板に着色膜を形成する場合には、これを含む着膜液は利用できない。そこで、本発明の方法においては、NH<sub>4</sub>ClやNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>等のアンモニウム塩や、Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>、n-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>、Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>、Et<sub>4</sub>NBr、n-Bu<sub>4</sub>NBr等のテトラアルキルアンモニウム塩を用いることが好ましい。このような化合物は着色膜中に存在しても、トランジスタ特性に悪影響を及ぼさない。

【0052】また、着膜液のpHも当然ながら薄膜の形成に影響する。例えば、薄膜形成前には着膜性分子の溶解度が飽和するような条件で着膜を行えば薄膜形成後には再溶解しにくい。ところが、未飽和状態の溶液のpHで膜の形成を行うと、薄膜が形成されても、光照射をやめた途端に膜が再溶解し始める。従って、溶解度が飽和するような溶液のpHで薄膜の形成を行うほうが望ましいことから、所望のpHに酸やアルカリを用いて着膜液を調整する必要がある。

【0053】次に本発明のカラーフィルターの製造方法において用いる着膜基板について説明する。本発明の着膜基板は、前記の(1)ないし(6)のごとき着膜基板が用いられる。着膜基板の光透過性基板とは、可視光域の光を透過させるものをいい、例えばガラス板、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート等の板、シートあるいはフィルムが挙げられる。

【0054】さらに、光電着法に用いられる光透過性の半導体薄膜としては、基本的には、光照射により起電力を発生する透明薄膜半導体であれば全て使用できる。具体的には、前記半導体としてGaN、ダイヤモンド、c-BN、SiC、ZnSe、TiO<sub>2</sub>、ZnOなどがある。中でも酸化チタンが好ましく用いられる。また、光触媒法に用いる光透過性半導体薄膜には、光触媒作用を有する光透過性半導体薄膜であれば特に制限なく用いることができるが、中でも酸化チタンが好ましく用いられる。これらの光透過性半導体、特に酸化チタンは、十分なキャリア密度を有しているので、それらの膜の表面に全面に導電膜を設ける必要がなく、導電膜と半導体薄膜が一点でもオーミックコンタクトを形成していれば、光電着法および光触媒法における電極(半導体電極)として機能する。そのため、本発明においては、導電膜をマトリクス状導電膜に

形成することができる。

【0055】次に、半導体と電着膜形成能力のある材料との組合せであるが、これは使用する半導体の極性によって決まる。光起電力の形成には太陽電池として良く知られているように、半導体と接触した界面に生じたショットキーバリアやpnあるいはpin接合を利用する。一例としてn型半導体を例にとって説明する。n型半導体と溶液との間にショットキーバリアがある時に、半導体側を負にした場合には電流が流れる順方向であるが、逆に半導体側を正にした時には電流が流れない。ところが、半導体側を正にして電流が流れない状態でも、光を照射するとエレクトロン・ホールペアが発生し、ホールが溶液側に移動して電流が流れる。この場合、半導体電極を正にするのであるから電着される材料は負イオンでなければならない。従って、n型半導体とアニオン性分子の組合せとなり、逆にp型半導体ではカチオンが着膜されることになる。

【0056】特に、酸化チタンは吸収が400nm以下に少なく、透明でありカラーフィルター作製の半導体薄膜としてはそのまま使用することが可能である。基板に酸化チタン半導体薄膜を設ける方法としては、熱酸化法、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法（EB法）、イオンプレーティング法、ゾル・ゲル法、などの方法があり、これらの方法によりn型半導体として特性の良いものが得られる。ただし、基板が耐熱性の低いもの、たとえば、フレキシブルなカラーフィルターを作製する場合に用いるプラスチックフィルムの場合や、後述のTFTを設けた液晶表示用基板の場合には、プラスチックフィルムやTFTに悪影響を与えない成膜法を選択する必要がある。ゾル・ゲル法は、光半導体として光学活性が高い酸化チタンを形成できるが、500度で焼結させる必要があるため200℃程度の耐熱性しかもたないプラスチックフィルム基板を用いる場合や、250℃以上に加熱することができないTFT基板上に酸化チタン膜を作製することは困難である。

【0057】したがって、プラスチックフィルム基板を用いる場合には、なるべく低温で、できれば200度以下で製膜することが可能であり、また比較的基板に対するダメージが小さい成膜方法であるスパッタリング法、特にRFスパッタリング法が好ましく用いられる。（電子ビーム法やイオンプレーティング法は、200℃前後で基板を加熱するので好ましくない。）TFT基板を用いる場合には、スパッタリングや電子ビーム加熱法を用いたり、あるいは光触媒酸化チタン微粒子を分散させた薄膜形成用の塗布液（TOTO（株）や日本曹達（株）など）を使用して（フォトリソ法を用いるリフトオフ法など）、低温で酸化チタン薄膜を形成する方法が適用される。また、光学活性の高いアナターゼ型の酸化チタン薄膜を形成するにはRFスパッタリング法を用いるのが好ましく、高い光起電力が得られる。ま

た、光触媒法の場合は、アナターゼ型のみが利用可能である。光触媒薄膜の厚みは、0.05μmから3μmの範囲が良好な特性が得られる範囲である。0.05μm未満では光の吸収が不十分となりやすく、また、3μmを超えると膜にクラックが生ずるなどの成膜性が悪くなりやすいので、前記範囲が適切である。

【0058】また、前記（3）の着膜基板あるいは前記（6）の着膜基板に設ける薄膜トランジスタは、通常の薄膜トランジスタが制限なく用いられるが、たとえば、図7に示すような、TFT液晶ディスプレイによく使われている逆スタガチャンネル埋め込み型TFTが挙げられる。図中、2はゲート電極、3はゲート絶縁膜、5はn<sup>+</sup>a-Si/a-Si、6はソース電極、7はドレイン電極、8は保護膜を示す。

【0059】また、カラーフィルターにはブラックマトリクスを形成することが好ましい。ブラックマトリクスの光学濃度は、通常、2.5以上必要であり、光が漏れないことが必要である。前記のように、着膜基板におけるマトリクス状導電膜として、遮光性の高い導電膜を用い、マトリクス状導電膜をブラックマトリクスに兼用することができるが、以下にその他のブラックマトリクスの形成法について説明する。ブラックマトリクスは、複色色の着色膜を形成した後、または前に形成することができる。

【0060】光電着法および光触媒法において、複色色の着色膜を形成した後ブラックマトリクスを形成する方法としては、たとえば、着色膜を形成した着膜基板に全面に黒色の紫外線硬化樹脂あるいはネガ型フォトリソを塗布し、次に、前記基板の裏側（着色膜非形成面側）から紫外線等を照射し、着色膜の未形成部分に硬化させる、あるいはエッチングにより残った黒色の樹脂膜（ブラックマトリクス）を形成する方法がある。この他に、ブラックマトリクスを電着法あるいは光電着法により設けることも可能である。また、この他に、ブラックマトリクスと光電着法あるいは光触媒法により設けることも可能である。この方法では、フォトリソを用いる必要がなく、着膜基板の裏側から光を全面に照射することにより、着色膜形成部以外の部分にブラックマトリクスを形成することができる。

【0061】また、着色膜を形成する前にブラックマトリクスを形成する方法としては、ブラックマトリクス形成用電着液あるいは電解液を用い、フォトリソを用いて、光照射部分にのみブラックマトリクスを形成する方法のほか、通常のフォトリソ法を用いて形成することもできる。

【0062】また、前記ブラックマトリクスの材料として樹脂系のものだけでなく遮光性の金属材料を用いることもできる。

【0063】TFTを設けた着膜基板を用いる場合には、ブラックマトリクスの形成法としては、前記のよう

に着色膜形成面に黒色の紫外線硬化樹脂やネガ型フォトリソレジストを塗布した後、基板の裏側から紫外線等を照射する方法が挙げられる。また、カラーフィルターを形成する前に、黒色のポジ型フォトリソレジストを着膜基板に全面塗布し、その後TFTを設けていない側から光を照射した後エッチングすることにより、光が遮断されるTFT部分に黒色レジスト部分を残す方法が有力な方法の1つである。前記の黒色レジスト層は、いずれも絶縁保護膜とブラックマトリクスを兼ねるものである。

【0064】この他にブラックマトリクスは、TFTの電極を利用することもできる。TFT回路のゲート電極とソース電極の光の遮断性は元々高いが、ゲート電極やソース電極を低反射の金属膜、例えば2層または3層のCr膜等で形成すれば、カラーフィルターの形成後に電極と電極ライン部分とがブラックマトリクスを兼用することになるので、別途ブラックマトリクスを設けなくてもよい。この場合には、カラーフィルターの開口率を極限まで高めることができ、非常に明るく高精細な液晶表示素子を形成できる。TFT電極および電極ラインをブラックマトリクスとして利用する場合には、TFTを配列形成する際に、TFTの電極を低反射の材料を用いて作製し、該電極にさらに窒化シリコン膜などの絶縁性保護層を設けることにより、ブラックマトリクスを絶縁性とすることができる。この他、公知のブラックマトリクスの形成法が制限なく利用できる。

【0065】また、本発明のカラーフィルターを液晶表示装置に用いる場合には、着色膜の上に液晶駆動電極として機能する光透過性導電膜を設ける必要があるが、前記導電膜としてたとえばITO膜をスパッタリング法により設ける場合には、着色膜にスパッタリング材料が衝突するだけでなく、着色膜は高温に曝され、着色膜がダメージを受けるという問題が生ずる。したがって、光電着法あるいは光触媒法による着膜において用いる高分子材料が架橋性基を有していない場合、あるいは架橋性基を有していても耐熱性が不十分な場合には、着色膜の上に保護層を設けることが好ましい。この保護層は平坦化膜としても機能することになり、ブラックマトリクスと着色膜により形成される凹凸をカバーする。保護膜は、一般に熱硬化性樹脂を用いることが好ましい。

【0066】本発明のカラーフィルター製造方法は、前記のごとき着膜基板を用いる光電着法および光触媒法を利用するため、着色膜の下に実質的に導電膜が存在せず光透過率が高い着色膜が得られるとともに、着色膜の形成にフォトリソグラフィーを使用しなくてもよく、また、工程数も少なく、高解像度で制御性も高く、各画素のエッジがシャープなカラーフィルターを提供することができる。また、カラーフィルターパターンが微細で複雑な画素配置であっても対応でき、ブラックマトリクスの形成が容易で、大量生産可能な簡便なカラーフィルターの製造方法である。光触媒法の場合は、これらの効果

に加えさらに、電着装置（電極等を含む）を必要としないという利点を有する。本発明の高分子材料が、架橋性基を有する場合には、得られる着色膜は向上された機械的強度を有した耐熱性を有しているため、たとえばスパッタリング法によりその上に直接ITO等の光透過性導電膜（液晶駆動電極）を形成した場合でも着色膜がダメージを受けることがないという利点を有する。したがって、光透過性導電膜を形成する前に保護膜を形成する必要がなく、工程数がさらに少なくなる。

【0067】また、前記のカラーフィルターの製造方法により、本発明は以下のようなカラーフィルターが得られる。

(1) 光透過性基板の上に、反射防止膜、光透過性半導体薄膜およびマトリクス状導電膜をこの順に形成した着膜基板と、前記着膜基板の上に形成した着色膜とを少なくとも有し、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないカラーフィルター。

(2) 光透過性基板の上に、反射防止膜と、互いに離間して設けられた複数の導電膜と、前記基板と複数の導電膜を被覆する光透過性半導体薄膜と、前記光透過性半導体薄膜の上であってかつ複数の導電膜の間の領域に形成された着色膜とを備えたカラーフィルター。

(3) 前記(2)のカラーフィルターにおいて、前記導電膜と着色膜が交互に配置され、かつ前記着色膜がレッド着色膜、グリーン着色膜およびブルー着色膜であって、前記各色の着色膜が順次配置されているカラーフィルター。

(4) 光透過性基板の上に、反射防止膜と、互いに離間して設けられた複数の凸状導電膜と、前記基板と複数の凸状導電膜を被覆し前記複数の凸状導電膜に対応した複数の凸部を有する光透過性半導体薄膜と、前記光透過性半導体薄膜の複数の凸部間に形成された着色膜とを備えたカラーフィルター。

(5) 前記(4)のカラーフィルターにおいて、前記光透過性半導体薄膜の複数の凸部と着色膜が交互に配置され、かつ前記着色膜が、レッド着色膜、グリーン着色膜およびブルー着色膜であって、前記各色の着色膜が順次配置されているカラーフィルター。

(6) 光透過性基板の上に、反射防止膜と、光透過性半導体薄膜およびマトリクス状導電膜をこの順に形成した着膜基板と、前記着膜基板の上に形成した着色膜とを少なくとも有し、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないカラーフィルター。

(7) 光透過性基板の上に、反射防止膜と、配列形成された薄膜トランジスタおよび光透過性半導体薄膜をこの順に有する着膜基板と、前記基板の上に形成した着色膜とを少なくとも有し、着色膜の下に実質的に導電膜が存在しないカラーフィルター。

(8) 前記(1)ないし(8)のカラーフィルターにおいて、反射防止膜の代わりに、光透過性半導体薄膜が、



その屈折率と膜厚の積であらわされる光学膜厚が、可視帯域の中心近くである波長の $1/2$ であるかあるいは可視帯域の中心近くである波長の $1/2$ の整数倍であるような光透過性半導体薄膜にしたカラーフィルター。

【0068】前記(1)ないし(6)のマトリックス状導電膜が遮光性材料よりなる場合には、マトリックス状導電膜がブラックマトリクスを兼用することができる。一方、マトリックス状導電膜として光透過性のものを用いる場合には、ブラックマトリクスを別に設けることが好ましい。また、前記(7)のカラーフィルターにおいては、薄膜トランジスタのゲート電極とソース電極を遮光性の金属材料で形成し、これらの電極をブラックマトリクスとして利用することにより、改めてブラックマトリクスを形成する必要がないカラーフィルターとなる。さらに、カラーフィルターの着色膜が架橋された高分子材料を含む場合には、機械的強度や耐熱性が優れたカラーフィルターが得られ、保護層あるいは平坦化膜を設けずに、その上に直接スパッタリング法等により透明電極を形成することができる。一方、着色膜が架橋された高分子材料を含まない場合には、保護層あるいは平坦化膜を設けることが好ましい。本発明の前記(1)ないし

(7)のカラーフィルターは、着色膜の下に実質的に導電膜が存在せず光透過率が高いカラーフィルターが得られる。

【0069】また、本発明は、前記のごときカラーフィルターを用いる液晶表示装置にも関する。本発明の液晶表示装置は、前記のごときカラーフィルターと、前記カラーフィルターの着色膜の上に形成される光透過性導電膜(液晶駆動電極)と、前記光透過性導電膜の上に形成される液晶配向膜と、前記カラーフィルターに対向配置される液晶駆動電極を設けた対向基板と、前記液晶配向膜と対向基板の間に封入される液晶材料とを少なくとも有するものであり、カラーフィルターとして着色膜の下に実質的に導電膜を有していないため、光透過率が高い液晶表示装置とすることができる。

【0070】次に、本発明のカラーフィルター製造装置について説明する。本発明の光電着法および光触媒法において、半導体薄膜に選択的に光を照射する方法は特に限定されるものではないが、精度と取り扱いの点からみて、フォトマスクを用いることが好ましい。なお、以下の図8ないし9は、反射防止膜を設けていない着膜基板を用いた例を示す。図8は、フォトマスクを用い、光電着法により着色膜を形成するカラーフィルター製造装置を示す概念図である。図8で示すカラーフィルター製造装置は、紫外線を照射するための光源(図示せず)、第一の結像光学レンズ72と、第二の結像光学レンズ73を有する結像光学系、第一の結像光学レンズと第二の結像光学レンズの間に挿入したフォトマスク71、電着液を収納した電着槽80、ポテンショスタットのごとき電圧印加のための手段90、対向電極91、飽和カロメル

電極のごときリファレンス電極92を備えている。また、前記のカラーフィルター製造装置において前記結像光学系に代え、ミラー反射光学系を使用することも可能である。そして、図8で示すように、前記装置に着膜基板を、電着槽に配置させて使用する。前記光透過性の基板の厚みを0.2mm以下にするとともに、平行光を照射するかあるいは密着型の露光装置で光を照射することにより、光の回折を抑えることが望ましい。また、前記結像光学系の結像光学レンズと光透過性の基板面との距離を1mm~50cmにすることが取り扱いの点からみて好ましく、結像光学系の焦点深度は $\pm 10 \sim \pm 100 \mu\text{m}$ の範囲であることが精度と取り扱いの点から好ましい。この他に、光透過性の基板の厚みが $200 \mu\text{m}$ 以下であれば、密着光学系を利用することができる。光電着法でカラーフィルターを作製するに際し、着膜基板のマトリックス状導電膜を作用電極にすることができる。また、TFEを設けたカラーフィルター形成用基板に光電着する場合には、対向電極はTFE回路と接続する。

【0071】次に、光電着膜作製の露光装置について述べる。前記光電着装置は、カラーフィルターの背面から露光する必要があるため、露光波長は基板を透過する波長でなければならない。一方、光透過性半導体薄膜については、吸収がある波長で光学活性をもたなければならないから、波長が400nm以下の光源で露光する必要がある。更に、プラスチックフィルム基板を用いる場合は、その吸収を考慮すると水銀灯や水銀キセノンランプなどの350nm~400nmの波長の光が使われる。

【0072】また、図9は光触媒法により着色膜を形成するカラーフィルター製造装置を示す概念図である。図9で示すカラーフィルター製造装置は、図8の光電着法によるカラーフィルター製造装置から電圧印加のための手段90、対向電極91およびリファレンス電極92を除いた構成となっている。このカラーフィルター製造装置は、電着装置や電着用別の電極を使用する必要がないので簡易にかつ低コストで高性能のカラーフィルター膜を得ることができる。露光装置は、前記光電着装置のものと同様の露光装置が用いられる。

【0073】また、前記光電着法および光触媒法によりカラーフィルターを製造するに際し、光透過性の基板が0.2mm以下の基板の場合には、光の回折が避けられるため、前記のごとき結像光学系やミラー反射光学系を有する露光装置を備えた装置(光電着法および光触媒法)を用いる必要はなく、平行光あるいは密着型の露光装置により光照射をすることができる。たとえば、照射光源としてHg-Xeの均一照射光源を用いることができる。図10に、光触媒法によりカラーフィルターを作製する場合において、前記のごとき露光装置により露光する例を示す。図10中で示される着膜基板は、厚さ0.2mm以下のプラスチックフィルムを用いており、このフィルムの裏面にフォトマスクを密着させ、Hg-Xe

Xeの均一照射光源73により露光させている。光電着法の場合においても、図8で示される電着装置の露光装置等をこのように変更してカラーフィルターを作製することができる。

#### 【0074】

【実施例】以下に実施例を示し本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

##### 実施例1

この例は、光電着法を用い、マトリクス状導電膜をブラックマトリクスと兼用するカラーフィルターの作製例である。

＜着膜基板の作製＞図1(B)に示す構造の着膜基板を作製した。厚さ0.7mmの無アルカリガラス基板（コーニング1737ガラス）に、 $ZrO_2$ をスパッタ法で65nm形成し、更に、Niを蒸着法により、膜厚が0.1 $\mu m$ になるように全面に形成し、次いで、フォトレジストを用いてエッチングし、線幅10 $\mu m$ の図2で示すような平面形状を有するマトリクス状導電膜を形成した。このマトリクス状導電膜の上に、酸化チタンを200nmの膜厚になるようにRFスパッタリング法により成膜した。この際、ガラス基板の周縁部に設けられた幅広の導電膜の一部が露出するように、酸化チタン薄膜を形成した。Niよりなるマトリクス状導電膜はブラックマトリクスの機能も有する。

＜レッド着色膜の形成＞スチレン-アクリル酸共重合体（分子量13,000、疎水基/（親水基+疎水基）のモル比65%、酸価150）と、赤色超微粒子顔料とを、質量固形分比率で樹脂/顔料=0.7に分散させた、固形分濃度10質量%の電着液（pH=7.8、導電率=8mS/cm）を調製した。光電着装置としては図に示すものを用いた。電圧印加装置は、電気化学で一般的な3極式の装置を用い、また、飽和カロメル電極に対し酸化チタン薄膜を作用電極としカウンター電極には白金黒を利用した。紫外線露光装置は、ウシオ電気製のプロジェクション型露光装置を使用した。露光波長は365nm、光強度は100mW/cm<sup>2</sup>、結像レンズと結像面との距離は10cm、焦点深度は±50 $\mu m$ であった。前記プロジェクション型露光装置は、光がフォトマスクに一旦結像し、更に光学レンズを介して基板の酸化チタン表面に結像するように調節した。前記着膜基板を、電着装置の電着槽内に満たした電着液に、その半導体薄膜が接触するように、電着装置に配置した。前記露光装置を用いて、フォトマスクを介して基板の着色膜非形成側（裏側）から紫外線を10秒間照射し、同時に電圧印加装置により1.7Vの電圧を印加した。その結果、酸化チタン膜表面の光照射領域にのみ、レッドの着色膜が形成された。これを純水で洗浄した。

【0075】＜グリーンの着色膜の形成＞顔料をフタロシアニングリーン系超微粒子顔料に変更するほかは、レ

ッド着色膜と同様にして電着液を調製し、同様にしてグリーンの着色膜を形成し、純水で洗浄した。

＜ブルー着色膜の形成＞顔料をフタロシアニンブルー系超微粒子顔料に変更するほかは、レッド着色膜と同様にして電着液を調製し、同様にしてブルーの着色膜を形成し、純水で洗浄した。高透過率のカラーフィルターが得られた。

##### 【0076】実施例2

実施例1で用いた各電着液（レッド、グリーンおよびブルー用）の高分子材料を、架橋性基を導入した高分子材料であるスチレン・アクリル酸・メタクリル酸2-（O-〔1'-メチルプロピリデンアミノ〕カルボキシアミノエチル）共重合体〔分子量13,000、疎水基/（親水基+疎水基）のモル比65%、酸価150、メタクリル酸2-（O-〔1'-メチルプロピリデンアミノ〕カルボキシアミノ）エチル含有量3.3モル%〕に代える他は実施例1と同様にして、レッド、グリーン、ブルーの着色膜を着膜基板に形成した。

＜ベーキング＞着色膜が形成された着膜基板に170℃で30分間の加熱を行った。高透過率で耐熱性のカラーフィルターが得られた。

##### 【0077】実施例3

この例は、光電着法を用い、着色膜形成後にブラックマトリクスを作製するカラーフィルターの製造例で、光反射を酸化チタンの膜厚を調節することにより防止するのである。

＜着膜基板の作製＞図1(A)に示す構造の着膜基板を作製した。厚さ0.7mmの無アルカリガラス基板（コーニング1737ガラス）に、酸化チタンを110nmの膜厚となるようにRFスパッタリング法により成膜した。この酸化チタン膜の上にITOをスパッタリング法により厚さ150nmに成膜し、次いで常法によりエッチングを行って、線幅10 $\mu m$ の図2で示すような平面形状を有するマトリクス状導電膜を形成した。

＜着色膜の形成＞着膜基板として前記のものを用いる他は、実施例1と同様にして、レッド、グリーンおよびブルーよりなるカラーフィルター膜を形成した。

＜ブラックマトリクスの形成＞レッド着色膜形成の際の顔料に代え、カーボンブラック粉末（平均粒子径80nm）を、体積比率で高分子材料/カーボンブラック=1/1に分散させた、固形分濃度7質量%の電着液（pH=7.8、導電率=8mS/cm）を用い、フォトマスクを用いずに、同様の露光装置により10秒間露光する他はレッド膜形成の場合と同様に電着を行ったところ、着色膜未形成の領域にブラックマトリクスが形成された。高透過率のカラーフィルターが得られた。

##### 【0078】実施例4

実施例3の各電着液（レッド、グリーン、ブルーおよびブラックマトリクス用）の高分子材料を、架橋性基を導入した高分子材料であるスチレン・アクリル酸・メタク

リル酸2- (O- [1'-メチルプロピリデンアミノ] カルボキシアミノエチル) 共重合体 [分子量13,000、疎水基/(親水基+疎水基)のモル比65%、酸価150、メタクリル酸2- (O- [1'-メチルプロピリデンアミノ] カルボキシアミノ) エチル含有量3.3モル%] に代える他は実施例3と同様にして、レッド、グリーン、ブルーの着色膜とブラックマトリクスを着膜基板に形成した。  
<ベーキング>着色膜およびブラックマトリクスが形成された着膜基板に170℃で30分間の加熱を行った。高透過率で耐熱性のカラーフィルターが得られた。

#### 【0079】実施例5

この例は、光触媒法を用い、マトリクス状導電膜をブラックマトリクス兼用とするカラーフィルターの製造例である。着膜基板として、実施例1で用いたのと同じ反射防止膜付き着膜基板を用いた。光触媒着膜装置は、図で示すものを用いた。前記装置における露光装置は実施例1と同じものを使用した。電解液は、実施例1の電着液と同じ組成の液を用いた。着膜基板の一部露出したマトリクス状導電膜および半導体薄膜が電解液に接触するように、着膜基板を光触媒着膜装置に配置した。各色の着色膜を形成するに際し、前記露光装置によりフォトマスクを介して、着膜基板の裏側から60秒間露光した。酸化チタン表面に、光が照射された領域にのみ、各色の着色膜が形成された。それぞれの色の着色膜を形成した後は、実施例1と同様に純水で洗浄した。高透過率のカラーフィルターが得られた。

#### 【0080】実施例6

実施例5の各電解液(レッド、グリーンおよびブルー用)の高分子材料を、架橋性基を導入した高分子材料であるスチレン・アクリル酸・メタクリル酸2- (O- [1'-メチルプロピリデンアミノ] カルボキシアミノエチル) 共重合体 [分子量13,000、疎水基/(親水基+疎水基)のモル比65%、酸価150、メタクリル酸2- (O- [1'-メチルプロピリデンアミノ] カルボキシアミノ) エチル含有量3.3モル%] に代える他は実施例5と同様にして、レッド、グリーンおよびブルーの着色膜を着膜基板に形成した。

<ベーキング>着色膜およびブラックマトリクスが形成された着膜基板に170℃で30分間の加熱を行った。高透過率で耐熱性のカラーフィルターが得られた。

#### 【0081】実施例7

この例は、光触媒法を用い、着色膜形成の後にブラックマトリクスを設けるカラーフィルターの製造例である。

<着膜基板>実施例3と同じものを用いた。

<着色膜の形成>実施例5と同様の光触媒法により、各色の着色膜を形成した。

<ブラックマトリクスの形成>形成した着色膜を純水で洗浄した後、カーボンブラック粉末(平均粒子径80nm)を分散させた紫外線硬化樹脂溶液に、着色膜形成面を接触させ、基板の裏側から紫外光を照射したところ、着色膜の

無い領域にだけ硬化した黒色樹脂薄膜(ブラックマトリクス)が形成された。高透過率のカラーフィルターが得られた。

#### 【0082】実施例8

実施例7の各電解液(レッド、グリーンおよびブルー用)の高分子材料を、架橋性基を導入した高分子材料であるスチレン・アクリル酸・メタクリル酸2- (O- [1'-メチルプロピリデンアミノ] カルボキシアミノエチル) 共重合体 [分子量13,000、疎水基/(親水基+疎水基)のモル比65%、酸価150、メタクリル酸2- (O- [1'-メチルプロピリデンアミノ] カルボキシアミノ) エチル含有量3.3モル%] に代える他は同様にして、レッド、グリーンおよびブルーの着色膜を着膜基板に形成した。その後、実施例7と同様にしてブラックマトリクスを形成した。

<ベーキング>着色膜およびブラックマトリクスが形成された着膜基板に170℃で30分間の加熱を行った。高透過率で耐熱性のカラーフィルターが得られた。

#### 【0083】実施例9

この例は、光電着法を用い、ITOの上に設けたNi膜をブラックマトリクスとするカラーフィルターの製造例である。

<着膜基板の作製>図1(A)に示す構造の着膜基板を作製した。厚さ0.7mmの無アルカリガラス基板(コーニング1737ガラス)に、ZrO<sub>2</sub>をスパッタ法で65nm形成し、更に、ITOをスパッタリング法により厚さ150nmに成膜した後、この上にメッキによりNi膜を厚さ100nmに形成し、次いで常法によりITOとNi膜のエッチングを行って、線幅10μmの図2で示すような平面形状を有するマトリクス状導電膜を形成した。この上に、酸化チタンを200nmの膜厚となるようにRFスパッタリング法により成膜した。

<着色膜の形成>着膜基板として前記のものを用いる他は、実施例1と同様にして、レッド、グリーンおよびブルーよりなるカラーフィルター膜を形成した。高透過率のカラーフィルターが得られた。

#### 【0084】実施例10

実施例9で用いた各電着液(レッド、グリーンおよびブルー用)の高分子材料を、架橋性基を導入した高分子材料であるスチレン・アクリル酸・メタクリル酸2- (O- [1'-メチルプロピリデンアミノ] カルボキシアミノエチル) 共重合体 [分子量13,000、疎水基/(親水基+疎水基)のモル比65%、酸価150、メタクリル酸2- (O- [1'-メチルプロピリデンアミノ] カルボキシアミノ) エチル含有量3.3モル%] に代える他は実施例1と同様にして、レッド、グリーン、ブルーの着色膜を着膜基板に形成した。

<ベーキング>着色膜が形成された着膜基板に170℃で30分間の加熱を行った。高透過率で耐熱性のカラーフィルターが得られた。

#### 【0085】実施例11

この例は、光電着法を用い、光透過性基板としてプラスチックフィルムを用い、またマトリクス状導電膜がブラックマトリクスを兼用するカラーフィルターの製造例を示す。

＜着膜基板の作製＞厚さ125 $\mu$ mのポリカーボネートフィルム（帝人製）を水洗した後、この上に、 $ZrO_2$ をスパッタ法で65nm形成し、更に、実施例1と同様に、厚さ0.1 $\mu$ m、線幅10 $\mu$ mの、Niからなる、平面形状が図2で示されるようなマトリクス状導電膜を形成した。このマトリクス状導電膜の上に、酸化チタンを200nmの膜厚になるようにRFスパッタリング法により成膜した。この際、ポリカーボネートフィルムの周縁部に設けられた幅広の導電膜の一部が露出するように、酸化チタン薄膜を形成した。Niよりなるマトリクス状導電膜はブラックマトリクスの機能も有する。

＜着色膜の形成＞実施例1と同様にして、光電着法によりレッド、グリーンおよびブルーの各色を有する着色膜を形成した。高透過率のカラーフィルターが得られた。

#### 【0086】実施例12

実施例11の各電着液（レッド、グリーンおよびブルー用）の高分子材料を、架橋性基を導入した高分子材料であるスチレン・アクリル酸・メタクリル酸2-（O-〔1'-メチルプロピリデンアミノ〕カルボキシアミノエチル）共重合体〔分子量13,000、疎水基/（親水基+疎水基）のモル比65%、酸価150、メタクリル酸2-（O-〔1'-メチルプロピリデンアミノ〕カルボキシアミノ）エチル含有量3.3モル%〕に代える他は同様にして、レッド、グリーンおよびブルーの着色膜を着膜基板に形成した。その後、実施例9と同様にしてブラックマトリクスを形成した。

＜ベーキング＞着色膜およびブラックマトリクスが形成された着膜基板に170℃で30分間の加熱を行った。高透過率で耐熱性のカラーフィルターが得られた。

#### 【0087】実施例13

この例は、光触媒法を用い、光透過性基板としてプラスチックフィルムを用い、着色膜形成後にブラックマトリクスを設けるカラーフィルターの製造例を示す。

＜着膜基板の作製＞図1（B）に示すように、厚さ125 $\mu$ mのポリカーボネートフィルム（帝人製）の上に、200nmの酸化チタン薄膜をRFスパッタリング法により形成し、その上に、ITOをスパッタリング法により全面に成膜した。その後常法によりITOをのみをエッチングして、線幅10ミクロンで図2で示すような平面形状を有するITOマトリクスパターンを形成した。

＜レッド着色膜の形成＞スチレン-アクリル酸共重合体（分子量13,000、疎水基/（親水基+疎水基）のモル比65%、酸価150）と、赤色超微粒子顔料とを、質量固分比率で樹脂/顔料=0.7に分散させた、固分濃度10質量%の電解液（pH=7.8、導電率=8mS/cm）を調

製した。前記着膜基板の着色膜非形成面にフォトマスクを密着させ、前記電解液を満たした槽に、前記着膜基板のマトリクス状導電膜および半導体薄膜が電解液に接触するように配置し、この状態で、フォトマスクを介して、露光装置より紫外線を照射した。露光装置はHg-Xeランプを利用した均一照射光源（山下電装製、1KW）を用いた。この露光装置で60秒間露光したところ、酸化チタン表面に光が照射された領域だけレッドの着色膜が形成された。

＜グリーン着色膜の形成＞顔料をフタロシアニングリーン系超微粒子顔料に変更するほかは、レッド着色膜と同様にして電解液を調製し、同様にしてグリーン着色膜を形成し、純水で洗浄した。

＜ブルー着色膜の形成＞顔料をフタロシアニンブルー系超微粒子顔料に変更するほかは、レッド着色膜と同様にして電解液を調製し、同様にしてブルー着色膜を形成し、純水で洗浄した。

＜ブラックマトリクスの形成＞形成した着色膜を純水で洗浄した後、カーボンブラック粉末（平均粒子径80nm）を分散させた紫外線硬化樹脂溶液に、着色膜形成面を接触させ、基板の裏側から紫外光を照射したところ、着色膜の無い領域にだけ硬化した黒色樹脂薄膜（ブラックマトリクス）が形成された。高透過率のカラーフィルターが得られた。

#### 【0088】実施例14

実施例13の各電解液（レッド、グリーンおよびブルー用）の高分子材料を、架橋性基を導入した高分子材料であるスチレン・アクリル酸・メタクリル酸2-（O-〔1'-メチルプロピリデンアミノ〕カルボキシアミノエチル）共重合体〔分子量13,000、疎水基/（親水基+疎水基）のモル比65%、酸価150、メタクリル酸2-（O-〔1'-メチルプロピリデンアミノ〕カルボキシアミノ）エチル含有量3.3モル%〕に代える他は同様にして、レッド、グリーンおよびブルーの着色膜を着膜基板に形成した。その後、実施例11と同様にしてブラックマトリクスを形成した。

＜ベーキング＞着色膜およびブラックマトリクスが形成された着膜基板に170℃で30分間の加熱を行った。高透過率で耐熱性のカラーフィルターが得られた。

#### 【0089】実施例15

この例では、光電着法を用い、遮光性のマトリクス状導電膜を用いてブラックマトリクスと兼用し、かつ平坦化膜付きのカラーフィルターを作製した。実施例1で用いたのと同じ反射防止膜付き着膜基板を用い、実施例1と同じ電着液および電着装置を用いてレッド、グリーンおよびブルーの着色膜を順次形成した。次に、ブラックマトリクス層と着色膜との段差を無くすために、平坦化膜（保護層）を形成した。平坦化膜には、熱硬化性で2液混合型のオプトマーSS6699G（JSR株式会社製）を使用した。2液混合後、カラーフィルターの全面

にスピンコート法で膜厚 $2\mu\text{m}$ に塗布した後、ホットプレート上で $230^{\circ}\text{C}$ で60分加熱して、耐熱性のある平坦化膜（保護膜）を作製した。平坦性に優れ、高透過率のカラーフィルターが得られた。

【0090】

【発明の効果】本発明のカラーフィルター製造方法は、光電着法および光触媒法により着色膜を形成する方法において、前記のごとき光透過性半導体薄膜と光透過性基板の間の光反射を防止した着膜基板を用いるため、得られるカラーフィルターの着色膜の下に実質的に導電膜が存在せず、かつ前記のごとき光反射がないため、光透過率が極めて高いとともに、着色膜の形成にフォトリソグラフィを使用しなくてもよく、また、工程数も少なく、高解像度で制御性も高く、各画素のエッジがシャープなカラーフィルターを提供することができる。また、カラーフィルターパターンが微細で複雑な画素配置であっても対応でき、ブラックマトリクスの形成が容易で、大量生産可能な簡便なカラーフィルターの製造方法である。光触媒法の場合は、これらの効果に加えさらに、電着装置（電極等を含む）を必要としないという利点を有する。本発明の高分子材料が、架橋性基を有する場合には、得られる着色膜は向上された機械的強度を有した耐熱性を有しているため、たとえばスパッタリング法によりその上に直接ITO等の光透過性導電膜（液晶駆動電極）を形成した場合でも着色膜がダメージを受けることがないという利点を有する。したがって、光透過性導電膜を形成する前に保護膜を形成する必要がなく、工程数がさらに少なくなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のカラーフィルターの製造方法において用いる着膜基板の断面構造を示す図である。

【図2】 前記着膜基板のマトリクス状導電膜の一例の平面形状を示す図である。

【図3】 本発明によりカラーフィルターを作製する工程図を示す。

【図4】 本発明によりカラーフィルターを作製する他の工程図を示す。

【図5】 本発明によりカラーフィルターを作製する他の工程図を示す。

【図6】 本発明によりカラーフィルターを作製する他の工程図を示す。

【図7】 薄膜トランジスタの一例を示す図である。

【図8】 光電着装置の一例を示す概念図である。

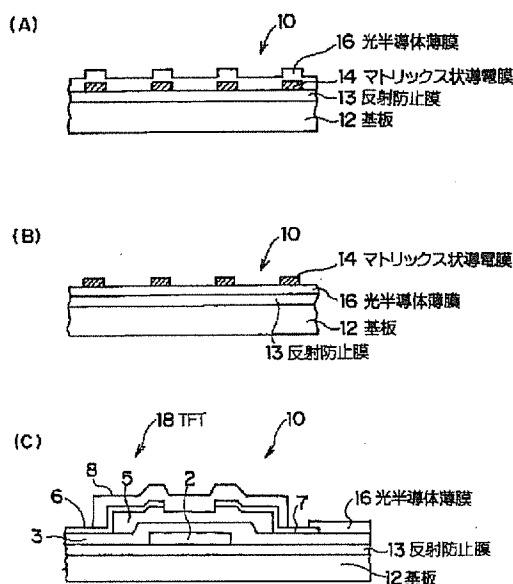
【図9】 光触媒着膜装置の一例を示す概念図である。

【図10】 光触媒着膜装置において密着型露光装置を用いる例を示す概念図である。

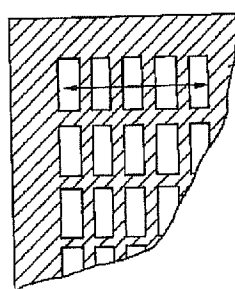
【符号の説明】

- 10 着膜基板
- 12 光透過性基板
- 13 反射防止膜
- 14 マトリクス状導電膜
- 16 光透過性半導体薄膜
- 18 薄膜トランジスタ
- 71 フォトマスク
- 72、73 結像光学レンズ

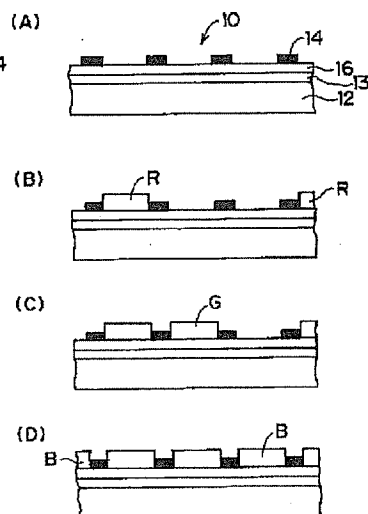
【図1】



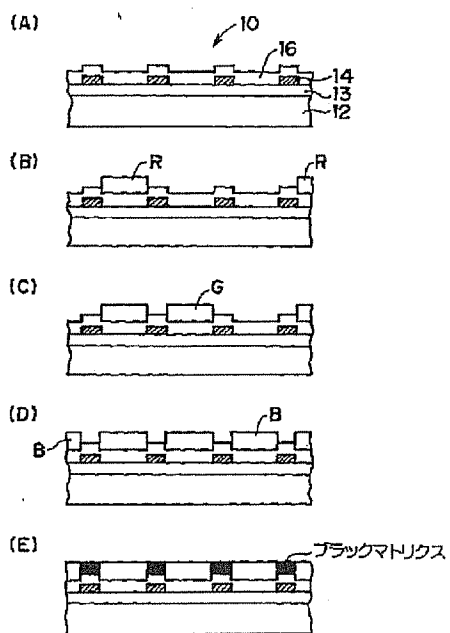
【図2】



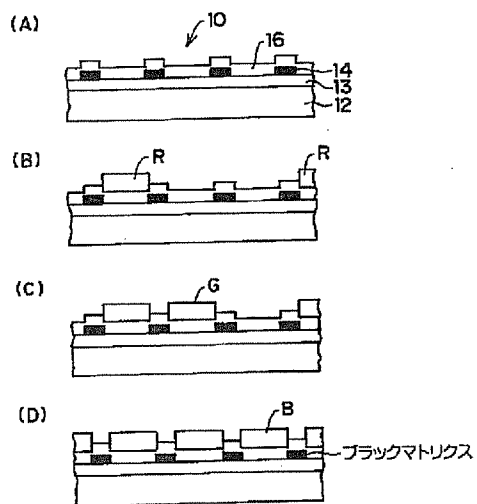
【図6】



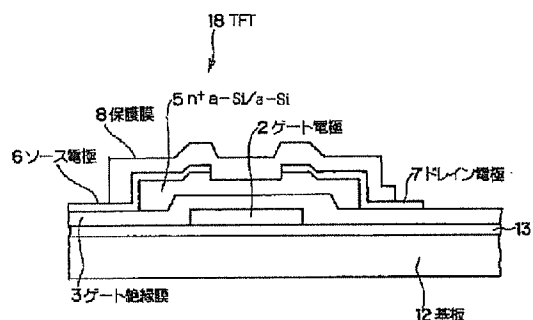
【図 3】



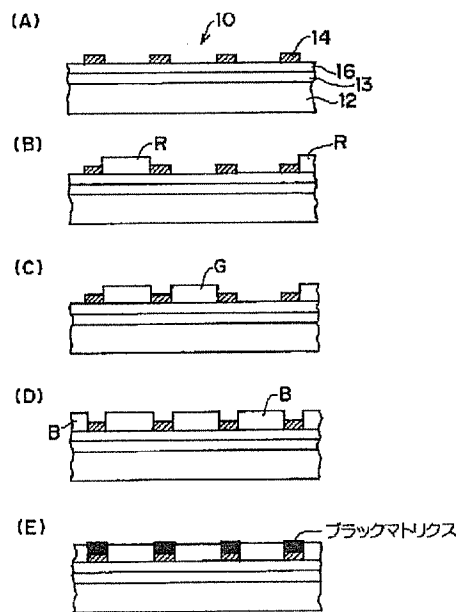
【図 4】



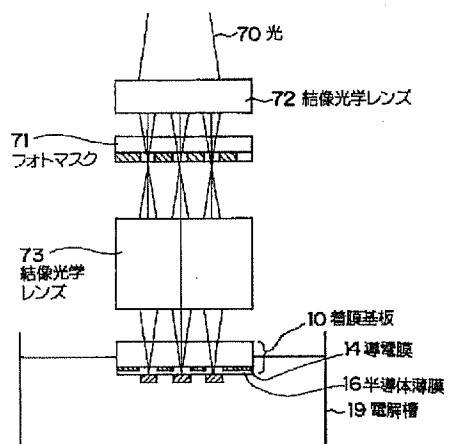
【図 7】



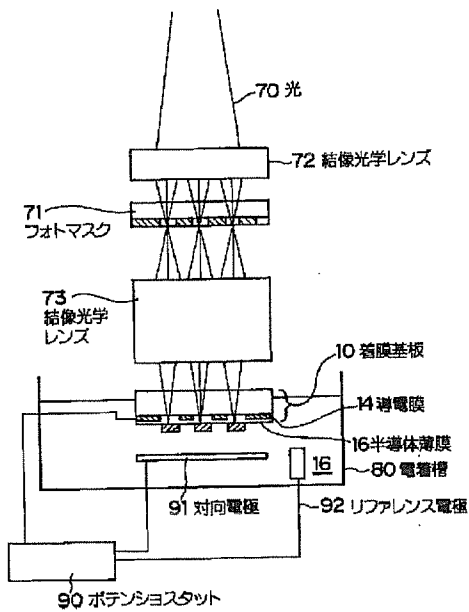
【図 5】



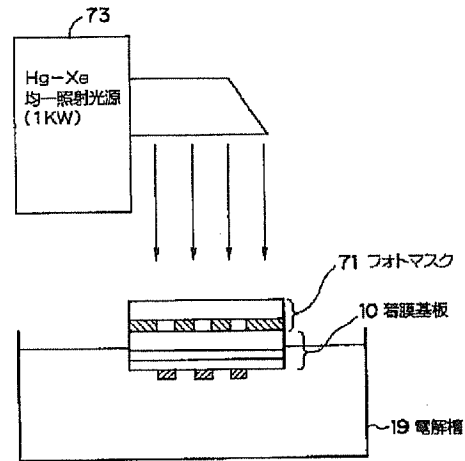
【図 9】



【図8】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 B	1/11	G 0 2 F 1/1335	5 0 0
G 0 2 F	1/1335		5 0 5
	5 0 0		
	5 0 5	1/1343	
	1/1343	G 0 2 B 1/10	A
(72) 発明者	谷田 和敏 神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテ クなかい 富士ゼロックス株式会社内		
(72) 発明者			
坏 英一	神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテ クなかい 富士ゼロックス株式会社内		
F ターム (参考)	2H048 BA11 BA45 BA48 BA62 BA66 BB02 BB08 BB43		
	2H091 FA01Y FA02Y FA37Y FB02 FB06 FB08 FC01 FC06 FD06		
	GA03		
	2H092 HA04 JA37 JA41 JB51 KB26 NA27 PA07 PA08		
	2K009 AA02 BB02 CC03 DD03		
	4K044 AA11 AB05 BA06 BA12 BA21 BB04 BB10 BB16 BC14 CA13		
	CA17 CA34		